高等学校教材

固体物理学

黄昆 原著 韩汝琦 改编

高等教育出版社

高 等 学 校 教 材

固体物理学

黄 昆 原著

韩汝琦 改编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是在黄昆教授原著《固体物理学》的基础上改编而成的．原
物，在改编过程中力图保持原书的特点．对固体物理学中的一些基础
晶格振动、固体能带论、半导体电子论和固体磁性等部分在内容上都
内容更加丰富；本书反映了固体物理学领域的新进展．增加了超导物
表面物理、固体中的元激发和低维系统物理等固体物理新兴领域中的

本书总结了黄昆教授和韩汝琦教授长期的教学经验．本书可作为
理课程的教材，也可供有关专业的科技人员参考．

高等学校教材

固 体 物 理 学

黄 昆 原著 韩汝琦 改编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张19.125 字数480 000

1988年10月第1版 1988年10月第1次印刷

印数 0 001—3 900

ISBN7-04-001025-9/O·65

定价 5

出版者前言

为適应高等学校固体物理学及其各分支学科课程教学的需要，高等学校理科物理学教材编审委员会固体物理编审小组和高等教育出版社组织编写了一套固体物理学科的教学参考书，其中包括固体物理学及其各分支学科的基础课程和实验课程用的教学参考书和一部《固体物理学大辞典》。这些书将由高等教育出版社陆续出版。

本书是这套书中的一本。

序

在五十年代末，固体物理被采纳成为我国物理专业的一门基础课，那是当时为了赶上当代科学技术发展的步伐，是在物理专业课程设置上最显著的一项改革。但是，固体物理本身在广度、深度上都仍在迅速发展，为了能恰当地反映固体物理的新进展，在教学和教材编写中就必须作持续的努力，而这绝不是轻而易举能做到的。

这本书的前身是我所著《固体物理学》，该书虽在 1979 年才正式印刷出版，与读者见面，但它在“文化大革命”以前就已编写好。所以，这本书在反映固体物理学的发展上有明显不足。当时人民教育出版社*和我商量出版该书，完全是为了暂时解决一时的急需。

韩汝琦同志，在“文化大革命”以前，在我那本书的形成过程中，就一直协助我进行固体物理教学。近年来又使用该书为教材讲授了这门课程。这次他全面重新改写了这本书。在改写中，他编写了大量新内容，以反映固体物理学近年来在各个领域的新进展。

我一向认为，对于科学著作，特别是具有教材性质的书籍，一项起码的要求是问题的讲解必须明确具体，基本概念和理论的阐述必须准确。韩汝琦同志在写书过程中对这方面的问题也很注意，曾多次与我讨论。

我那本书的出版时间和原稿写成时间相隔近 20 年，为此，该书出版后，我始终深有于心不安之感；现在该书经韩汝琦同志全面改写，面目一新，我诚恳地祝愿它能为我国固体物理的教学作出积极的贡献。

黄 昆 1985.3.

---

* 现为高等教育出版社

序　言

黄昆先生所著《固体物理学》尽管成书于1965年，但自1979年正式出版以来，一直深受读者的欢迎，黄昆先生是国际知名的固体物理学家，有很高的理论造诣，又极善于讲授。黄昆先生写的书，讲解透彻、概念准确。这次，安排由我改编这本书，虽力图保持原书的风貌，但总是感到力所不能及，恐怕辜负了黄昆先生和广大读者的期望。

在改编以后的版本中，有大约三分之一的内容与原书完全相同，还有不少部分只是在原书基础上做了局部的改动，在增加的新内容中，有一些是取材于黄昆先生近年来编写的讲义，撰写的文章，宣读的报告。在改编过程中，黄昆先生给予了具体的指导，加上我长期在黄昆先生身边工作所受到的教益，应该说，如果改编之后还有些可取之处的话，它首先是属于黄昆先生。

这是一本固体物理课的教材，主要对象是综合性大学、高等师范院校物理专业的学生。为了照顾到固体物理学发展的各个领域，内容份量是过重了，对于一个学期的课程大约只能选用其中的三分之二。在编写过程中，考虑到学生具有的物理专业的数学、物理基础，尽量避免使用较高深的理论方法，因此，虽然书中增加了有关表面物理、非晶态物理、超导物理、低维系统和无序系统的理论，但大都是定性的描述，还有一些很重要的领域，如多体效应、相变和临界现象等，甚至还很少涉及到。正如黄昆先生所说："为了能恰当地反映固体物理的新进展，在教学和教材编写中就必须做持续的努力，而这绝不是轻而易举的。"

本书采用SI单位，但有些实验图表中的单位没有改动。本书的全部初稿经杨顺华、王以铭、韩汝珊和戴道生同志校阅过，他们

都提出了宝贵的意见。在改编过程中，与国内同行专家，特别是北京大学的有关教师，进行过广泛的讨论，吸取了他们的经验，由于人数很多，恕我不能在这里一一列举姓名。黄敏同志为本书做了大量的具体工作。在这里，一併向他们表示诚挚的谢意！

由于本人水平有限，书中难免有错误和不妥之处，恳请大家批评、指正。

韩汝琦

1985年3月

主要符号表

$\boldsymbol{A}$	矢量势
$\boldsymbol{a}_i\ (i=1,2,3)$	晶格基矢
a_0	玻尔半径
$\boldsymbol{B}$	磁感应强度
B	磁感应强度
$\boldsymbol{b}$	伯格斯矢量
$\boldsymbol{b}_i\ (i=1,2,3)$	倒格子基矢
C	热容
c	真空中的光速、弹性波波速、比热容
c_n	n 度旋转轴
$\boldsymbol{D}$	电位移矢量
D	扩散系数
d	晶面间距
$\boldsymbol{E}$	电场强度
E	电子能量、电场强度
e	电子电荷
$\boldsymbol{e}$	振动方向的单位矢量
E_A	受主能级
E_C, E_-	导带底能量
E_D	施主能级
E_F	费米能
E_g	带隙
E_i	本征费米能级、杂质电离能
E_V, E_+	价带顶能量

E_0　　0K 费米能

$\mathbf{F}$　　力

F　　自由能

f　　费米分布

f_i　　电离度

G　　吉布斯函数

g　　朗德因子

$g(\omega)$　　晶格振动模式密度

$\mathbf{H}$　　磁场强度

H　　哈密顿量

h　　普朗克常数

$\hbar$　　$\hbar = h/2\pi$

H_c　　临界磁场、矫顽力

H_{c1}　　下临界磁场

H_{c2}　　上临界磁场

$\mathbf{J}$　　角动量

J　　角动量量子数、交换积分

j　　电流密度

$\mathbf{k}$　　电子波数矢量

k　　消光系数、电子波数

k_B　　玻耳兹曼常数

k_F　　费米波数

$\mathbf{G}_n$　　倒格矢

L　　扩散长度、轨道角动量量子数

$\mathbf{l}$　　轨道角动量

$\mathbf{M}$　　磁化强度

M　　原子(离子)质量、磁量子数

m　　反映面

m_0	自由电子质量
m^*	有效质量
m_l	纵向有效质量
m_t	横向有效质量
N	原胞数、原子数，阿伏伽德罗数
n	电子浓度、杂质原子浓度、折射率
N_A	受主杂质浓度
N_C	导带有效态密度
N_D	施主杂质浓度
n_i	本征载流子浓度
n_q	波矢为 q 的声子数
N_V	价带有效态密度
$\mathbf{P}$	电极化强度
P	正则动量
$\mathbf{p}$	动量
p	电偶极矩、压强、空穴浓度
Q	简正坐标
$\mathbf{q}$	声子波数矢量
q	声子波数、电子电荷
q^*	有效电荷
$\mathbf{R}_n$	晶格矢量
R	霍耳系数
r	反射系数
S	熵、自旋量子数
$\mathbf{s}$	自旋
T	温度、动能
t	时间
T_c	临界温度

T_F	费米温度
U	内能
V	体积、势能
v	速度
v_0	原胞体积
W	热力学几率、跃迁几率、功函数，结合能
α	马德隆常数、吸收系数、极化率
β	恢复力常数
γ	格临爱森参数
Δ	超导能隙
ε	介电常数
ε_0	真空介电常数
θ	角度
θ_f	铁磁居里温度
Θ_D	德拜温度
κ	压缩系数、热导率
λ	波长、声子平均自由程
λ_L	穿透深度
μ	迁移率
μ_B	玻尔磁子
μ_n	偏离格点的位移矢量
μ_0	真空磁导率、元磁矩
μ_r	相对磁导率
μ_J	原子磁矩
μ_L	轨道磁矩
ν	频率
ξ	相干长度

ρ	电阻率
ρ_B	剩余电阻率
σ	电导率
τ	弛豫时间、寿命
φ	波函数
Φ_0	磁通量子
ψ	波函数
ω	频率
ω_D	德拜频率
ω_{LO}	长光学纵波频率
ω_{TO}	长光学横波频率

目　　录

第一章　晶 体 结 构

固体材料是由大量的原子(或离子)组成的，每1cm^3体积中大约有10^{23}个原子. 如此巨大数目的原子以一定方式排列，原子排列的方式称为固体的结构. 长期以来，人们认为固体材料分为两大类：晶体和非晶体.理想晶体中原子排列是十分有规则的，主要体现是原子排列具有周期性，或者称为是长程有序的. 而非晶体则不然，它不具有长程的周期性. 1984 年从实验上发现了一类既区别与晶体又区别于非晶体的固体材料，称为准晶体，准晶体的发现开辟了固体结构研究的新领域.

固体中原子排列的形式是研究固体材料的宏观性质和各种微观过程的基础. 早在两个世纪以前，就开始了对晶体结构的研究. 阿羽依(Haüy)从理论上推断，晶体具有规则的几何外形，是晶体中原子、分子规则排列的结果. 本世纪由劳埃(Laue)等提出的X射线衍射方法，从实验上验证了这一结论. 通过几十年的工作，已经测定了大量晶体原子排列的具体形式. 对非晶体材料的结构也进行了大量的研究工作，对其主要特征有了一定的了解，但还有不少问题有待研究解决.而对准晶体材料结构的研究还仅仅是开始.本章的主要内容将是阐明晶体中原子排列的几何规则性.

§ 1-1　一些晶格的实例

晶体中原子排列的具体形式一般称为晶体格子，或简称为晶格. 不同晶体原子规则排列的具体形式可能是不同的，我们就说它们具有不同的晶格结构；有些晶体之间(例如，Cu和Ag、Ge和Si等)原子规则排列形式相同，只是原子间的距离不同，我们就说它

们具有相同的晶格结构．这一节先介绍几个最常遇到的典型的晶格结构的实例．

把晶格设想成为原子球的规则堆积，有助于比较直观地理解晶格的组成．

图1-1示意画出在一个平面内，原子球规则排列的一种最简单的形式，可以形象地称为正方排列．如果把这样的原子层叠起来，各层的球完全对应，就形成所谓简单立方晶格．没有实际的晶体具有简单立方晶格的结构，但是一些更复杂的晶格可以在简单立方晶格基础上加以分析．简单立方晶格的原子球心显然形成一个三维的立方格子的结构，往往用图1-2的形式表示这种晶格结构，它表示出这个格子的一个典型单元，用黑圆点表示原子球，黑圆点

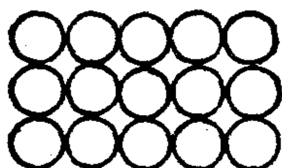


图 1-1　原子球的正方排列

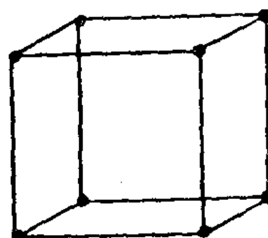


图 1-2　简单立方晶格的典型单元

所在的位置就是原子球心的位置，整个晶格可以看做是这样一个典型单元沿着三个方向重复排列构成的结果．

图1-3中画出了体心立方晶格的典型单元，可以看出除了在立方体的顶角位置有原子以外，在体心位置还有一个原子．在每一层内原子球仍然是正方排列，与简单立方晶格的区别在于层与层堆积的方式不同．体心立方晶格的堆积方式是上面一层原子球心对准下面一层的球隙，如图1-4中所示意．如果我们把某一层原子球心的排列位置用A标记；其球隙的排列位置，也就是上面一层原子球心的排列位置，用B标记，体心立方晶格中正方排列原子层之间的堆积方式可以表示为

$$AB\ AB\ AB\cdots\cdots$$

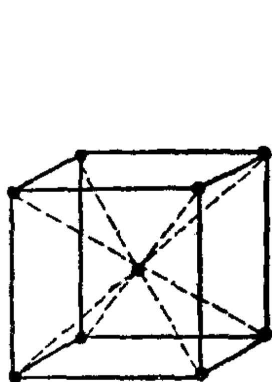


图 1-3 体心立方晶格的典型单元

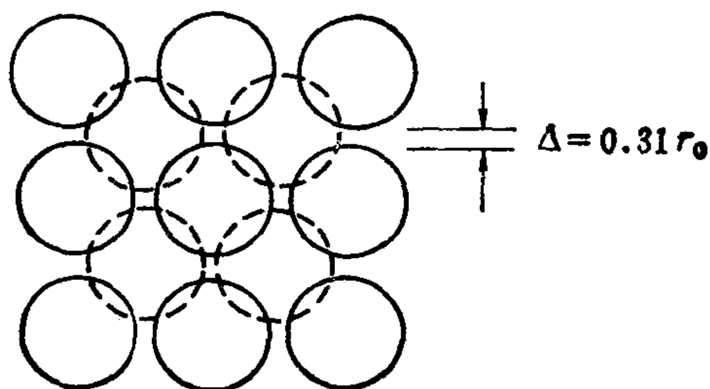


图 1-4 体心立方晶格的堆积方式

应该指出的是体心立方晶格中A层中原子球的距离应该等于A-A层之间的距离，为了保证这一点，正方排列的原子球并不是紧密靠在一起的，很容易证明，间隙$\Delta=0.31\,r_0$，r_0为原子球的半径. 有相当多的金属如Li、Na、K、Rb、Cs、Fe等，具有体心立方晶格结构.

图1-5表示原子球在一个平面内最紧密排列的方式，称为密排面. 把密排面叠起来可以形成原子球最紧密堆积的晶格. 为了堆积最紧密，在堆积时把一层的球心对准另一层的球隙. 仔细分析就会发现，这样实际上可以形成两种不同的最紧密的晶格排列. 首先我们注意到，密排原子层的间隙可以分成两套，在图 1-5中把它们分别用实线和虚线圆圈标出。如果把某一层原子球心的排列位置用A标记；把两套球隙的排列位置分别用B和C标记. 两种密排晶格密排层之间的堆积方式可以表示为

$$AB\ AB\ AB\cdots\cdots$$

$$ABC\ ABC\ ABC\cdots\cdots$$

前一种晶格称为六角密排晶格，典型单元如图1-6所示，上、下两个底面为A层，中间的三个原子表示B层. 后一种晶格称为立方密排

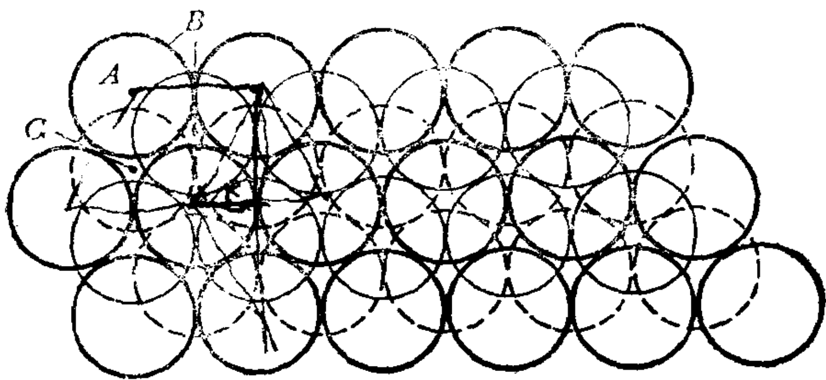


图 1-5　原子球的密排面

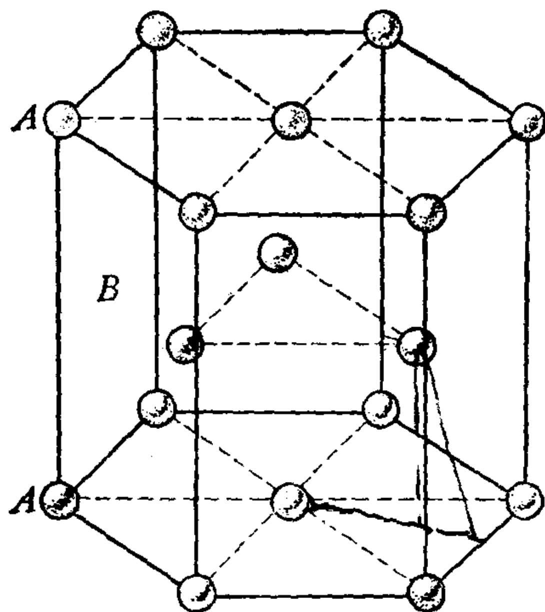


图 1-6　六角密排晶格的典型单元

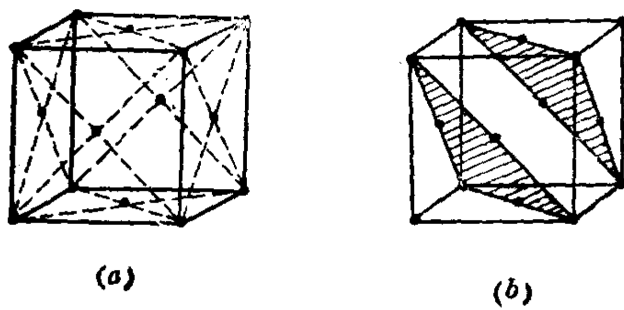


图 1-7　面心立方晶格的典型单元

晶格，或面心立方晶格．图1-7(a)表示这种晶格的典型单元，它和简单立方相似，但在每个立方面中心有一个原子，图 1-7(b) 表示面心立方晶格的原子密排面，若假定图中两个阴影面分别为B层和C层，则不在阴影面上、顶角上的原子则表示A层．很多金属元素具有两种密排结构之一，例如 Cu、Ag、Au、Al 具有面心立方晶格结构，Be、Mg、Zn、Cd则具有六角密排晶格结构．

由碳原子形成的金刚石晶格是另一个重要的基本晶格结构．它的典型单元往往用图1-8表示．由面心立方单元的中心到顶角引 8 条对角线，在其中互不相邻的 4 条对角线的中点，各加一个原子就得到金刚石晶格结构．这个结构的一个重要特点是：每个原子有 4 个最近邻，它们正好在一个正四面体的顶角位置，如图 1-8所示．除金刚石外，重要的半导体材料硅和锗也具有这种晶格结构．

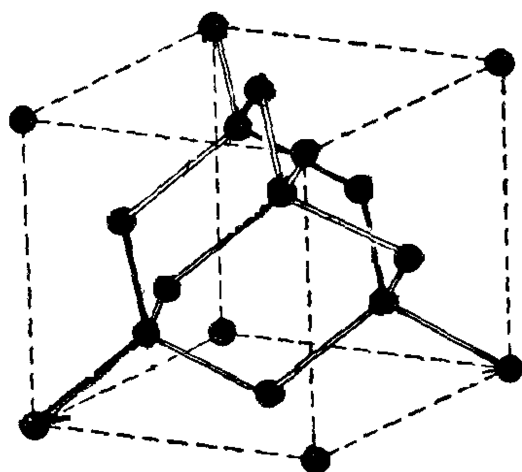


图 1-8　金刚石晶格结构的典型单元

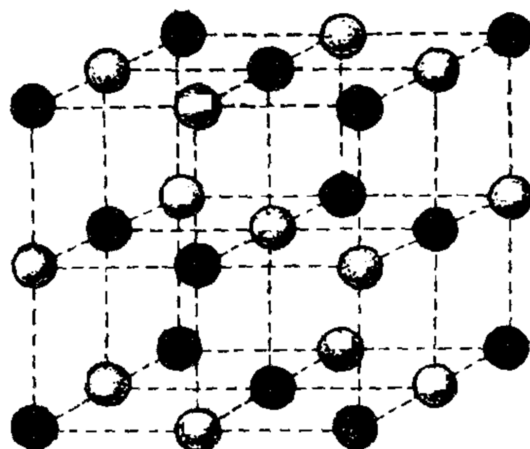


图 1-9　NaCl晶格结构的典型单元

以上介绍的都是同一种原子组成的元素晶体，下面介绍几种化合物晶体的结构．

最熟知的是岩盐 NaCl结构，它好象是一个简单立方晶格，但每一行上相间地排列着正的和负的离子Na^+和Cl^-，如图1-9所示．碱金属 Li、Na、K、Rb 和卤族元素 F、Cl、Br、I 的化合物都具有

NaCl晶格结构.

另一种基本的化合物晶格结构是CsCl晶格，如图1-10所示，它和体心立方相仿，只是体心位置为一种离子，顶角为另一种离子，如果把整个晶格画出来，体心位置和顶角位置实际上完全等效，各占一半，正好容纳数目相等的正、负离子.

闪锌矿ZnS的晶格是另一种常见的化合物晶格结构. 它与金刚石晶格结构相仿，只要在金刚石晶格立方单元的对角线位置上放一种原子，在面心立方位置上放另一种原子，就得到闪锌矿晶格结构. 很多III族元素和V族元素的化合物，例如GaAs、InSb都具有闪锌矿晶格结构.

以上都是一些常见的典型的晶格结构，熟悉这些结构不仅有助于了解下面的讨论，而且在实际中也是很有用的.

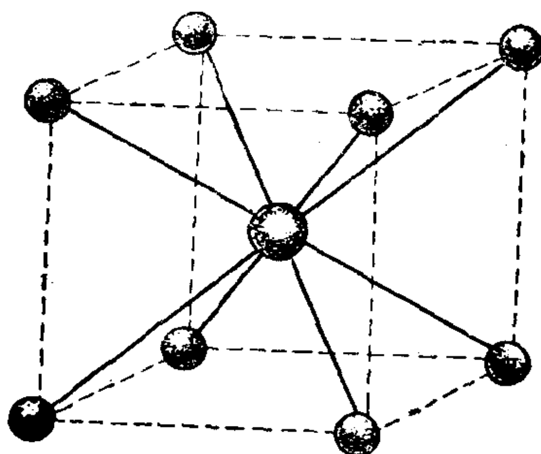


图 1-10 CsCl晶格结构的典型单元

§ 1-2 晶格的周期性

所有晶格的共同特点是具有周期性，下面用一个典型单元来表示各种晶格结构便体现了这一基本特点. 通常用原胞和基矢来描述晶格的周期性. 所谓晶格的原胞是指一个晶格最小的周期性

单元，图1-11中画出平面示意图，图中 1、2、3 是最小周期性单元，4 不是最小周期性单元．原胞的选取是不唯一的，原则上讲只要是最小周期性单元都可以，但实际上各种晶格结构已有习惯的原

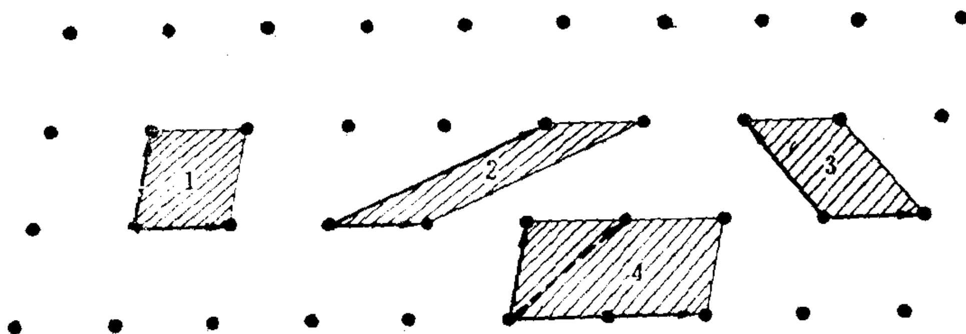


图 1-11 原胞示意图

胞选取的方式．三维晶格的原胞通常是一个平行六面体．所谓晶格基矢是指原胞的边矢量，一般用 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 表示．例如简单立方晶格的立方单元就是最小的周期性单元，通常就选取它为原胞，晶格基矢沿三个立方边，长短相等，如图 1-12 所示．三个基矢可以写成：

$$\begin{cases}\boldsymbol{a}_1 = a\boldsymbol{i}\\ \boldsymbol{a}_2 = a\boldsymbol{j}\\ \boldsymbol{a}_3 = a\boldsymbol{k}\end{cases} \tag{1-1}$$

体心立方晶格和面心立方晶格的立方单元都不是最小的周期性单元．在面心立方晶格中，可以由一个立方体顶点到三个近邻的面心引晶格基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$，以三个晶格基矢为边导出相应的原胞，如图 1-13 所示．三个基矢可以写成：

$$\begin{cases}\boldsymbol{a}_1 = \dfrac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j})\\ \boldsymbol{a}_2 = \dfrac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})\\ \boldsymbol{a}_3 = \dfrac{a}{2}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i})\end{cases} \tag{1-2}$$

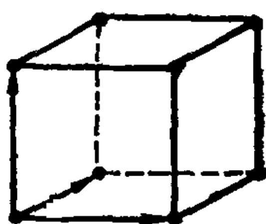


图 1-12 简单立方晶格的原胞

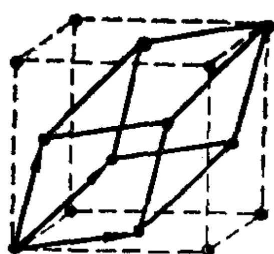


图 1-13 面心立方晶格的原胞

a 为立方单元的边长. 可以验证这个原胞的体积为 $\frac{a^3}{4}$,只有立方单元体积的 $\frac{1}{4}$.如何判断它是否为最小周期性单元?仔细考查面心立方晶格的一个立方单元体积中,实际包含有 4 个原子,(顶角处的原子应视为共顶点的 8 个立方单元所共有;面上的原子应视为共面的两个立方单元所共有.)图 1-13 所示原胞体积为立方单元的 $\frac{1}{4}$,意味着原胞中只包含有 1 个原子,因而是最小周期性单元.

在体心立方晶格中,可以由一个立方体顶点到最近的三个体心得到晶格基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$,以它们为棱形成的平行六面体构成原胞,如图 1-14 所示. 三个晶格基矢可以写成:

$$\begin{cases} \boldsymbol{a}_1=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}) \\ \boldsymbol{a}_2=\frac{a}{2}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}) \\ \boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}) \end{cases} \tag{1-3}$$

a 亦为立方单元的边长. 可以验证这个原胞的体积是 $\frac{a^3}{2}$,只有立方单元体积的一半. 考虑到体心立方晶格的一个立方单元体积中,包含有 2 个原子,因而图 1-14 所示的平行六面体是最小周期性单元.

晶格分为简单晶格和复式晶格两类．在简单晶格中，每一个原胞有一个原子；在复式晶格中，每一个原胞包含两个或更多的原子．具有体心立方晶格结构的碱金属和具有面心立方晶格结构的Au、Ag、Cu晶体都是简单晶格．简单晶格中所有原子是完全“等价”的，它们不仅化学性质相同而且在晶格中处于完全相似的地位．用比较生动的比喻来说，如果我们站在一个原子上或另一个原子上将察觉不出任何差别．复式晶格实际上表示晶格包含两种或更多种等价的原子(或离子)．NaCl晶格包含Na^+和Cl^-，它们之间的化学性质不同，当然是不“等价”的．但是所有Na^+离子之间是等价的；所有Cl^-离子之间也是等价的，我们说NaCl晶格包含有两种等价离子．即使是元素晶体，所有原子都是一样的，也可以是复式晶格，这是因为原子虽然相同，但它们在晶格中占据的位置在几何上可以是不等价的．具有六角密排晶格结构的Be、Mg、Zn就是这种情形．六角密排晶格是密排面按$ABABAB\cdots\cdots$方式堆积而成，A层中的原子和B层中的原子是不等价的，这是因为它们的几何处境不相同．例如，从一个A原子来看，上、下两层的原子三角形是朝一个方位，但从一个B原子来看，上、下两层的原子三角形则是朝着另一个方位．具有金刚石晶格结构的C、Si、Ge，也是复式晶格．把图1-8中金刚石晶格立方单元体内对角线上的原子称为A；把在面心立方位置上的原子称为B．则可以看出A

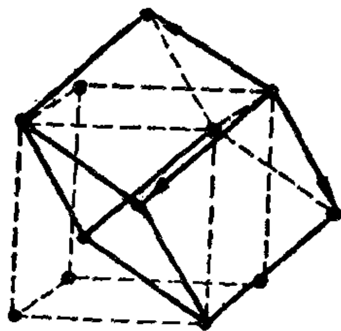


图 1-14 体心立方晶格的原胞

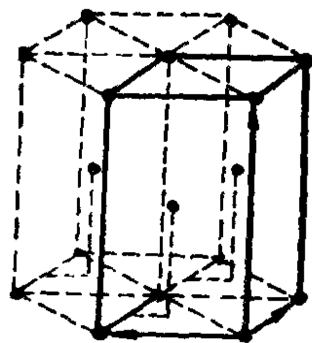


图 1-15 六角密排晶格的原胞

和B的近邻四面体在空间具有不同的方位，因而我们说金刚石晶格包含有两种等价原子．复式晶格的结构可以看成：每一种等价原子形成一个简单晶格，不同等价原子形成的简单晶格是相同的，复式晶格就是由各等价原子组成的晶格相互穿套而成．例如NaCl晶格，Na^+离子和Cl^-离子本身构成面心立方晶格；NaCl晶格可以看成是由Na^+的面心立方晶格和Cl^-的面心立方晶格穿套而成的．同理，CsCl晶格可以看成是由Cs^+的简单立方晶格和Cl^-的简单立方晶格穿套成的．仔细考查一下，可以看出，金刚石晶格中的A和B各形成面心立方晶格，金刚石晶格可以看成是A、B两个面心立方晶格套成的，它们之间的相对位移是立方单元体对角线的四分之一．复式晶格的原胞就是相应的简单晶格的原胞，在原胞中包含每种等价原子各一个．例如，CsCl晶格的原胞可以取为图1-10中的立方体，看成是Cl^-离子的简单立方原胞中心加一个Cs^+离子．NaCl晶格的原胞，可以看成是Na^+离子的面心立方原胞中心加一个Cl^-离子．六角密排晶格的原胞可以选取如图1-15所示的菱形柱体，晶格基矢$\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$在密排面内，互成120°角，$\boldsymbol{a}_3$沿垂直密排面的方向，可以看出原胞中含有A层和B层原子各一个．

还可以用另一种方式来表达晶格的周期性．对于简单晶格每个原子的位置坐标都可以写成

$$l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$$

的形式，其中$\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$为晶格基矢，l_1、l_2、l_3为一组整数．（把坐标原点选在某一原子位置处）．对于复式晶格，每个原子的位置坐标可以写成

$$\boldsymbol{r}_\alpha+l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3 \qquad \alpha=1,2,\cdots,\ i$$

的形式，$\boldsymbol{r}_\alpha$表示原胞内各种等价原子之间的相对位移．（设有i种不等价原子）．以金刚石晶格结构为例，若把图1-8中在面心立方位置的B原子表示为$l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$，则立方单元体内对角线上

的A原子表示为$\boldsymbol{\tau}+l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$，其中$\boldsymbol{\tau}$为$\frac{1}{4}$体对角线，即$\boldsymbol{r}_1=0$；$\boldsymbol{r}_2=\boldsymbol{\tau}$。我们可以用$\{l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3\}$表示一个空间格子，即一组$(l_1、l_2、l_3)$的取值表示格子中的一个格点，$(l_1、l_2、l_3)$所有可能取值的集合，就表示一个空间格子(有的书中称为点阵)。实际晶格可以看成为在上述空间格子的每个格点上放有一组原子，它们的相对位移为$\boldsymbol{r}_\alpha$。这个空间格子表征了晶格的周期性，称为布拉伐格子。为了具体，我们比较一下Cu金属的面心立方晶格，Si的金刚石晶格和NaCl晶格，它们的布拉伐格子都是面心立方格子，而只是在每个格点上分别有一个Cu、两个Si和一对Na^+、Cl^-离子。它们的晶格结构虽然不同，但是具有相似的周期性。有人把晶格看成是布拉伐格子加基元，布拉伐格子是一种数学上的抽象，是点在空间中周期性的规则排列，当我们以同样的方式把一组原子(也可能只是一个)安置在每个布拉伐格子的格点上，就构成了晶格。自然界中晶格的类型是很多的，但是只可能有十四种布拉伐格子。

在这一节的最后，简单介绍晶体学单胞(有的书中称为晶胞)。前面我们引入了原胞，它是晶格的最小周期性单元，在有些情况下原胞不能反映出晶格的对称性。例如面心立方晶格，图1-13中所示的原胞虽然已经选择得尽可能对称，但并不反映整个格子的立方对称性。在这种情况下，晶体学选取的单元便是图1-13中的立方，也就是说，为了反映晶格的对称性，选取了较大的周期单元。我们称晶体学中选取的单元为单胞。单胞在有些情况下是原胞，在另一些情况下则不是原胞。沿单胞的三个棱所作的三个矢量通常称为单胞的基矢。在晶体学中已经对各种类型的布拉伐格子如何选取原胞和单胞做了统一的规定。

§1-3 晶向、晶面和它们的标志

晶体的一个基本特点是具有方向性，沿晶格的不同方向晶体

性质不同，下面介绍怎样区别和标志晶格中的不同方向.

布拉伐格子的格点可以看成分列在一系列相互平行的直线系上，这些直线系称为晶列. 图 1-16 中用实线和虚线表示出两个不同的晶列，由此可见，同一个格子可以形成方向不同的晶列，每一个晶列定义了一个方向，称为晶向. 如果从一个原子沿晶向到最近的原子的位移矢量为

$$l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3$$

则晶向就用 l_1、l_2、l_3来标志，写成$[l_1l_2l_3]$. 标志晶向的这组数称为晶向指数.

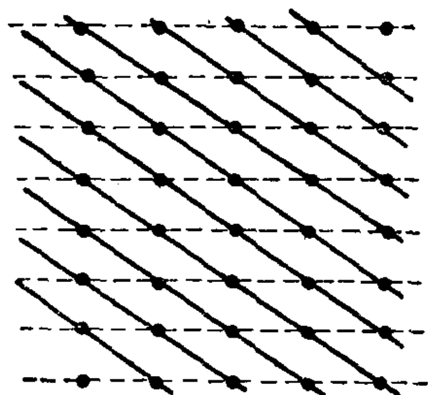


图 1-16 晶列

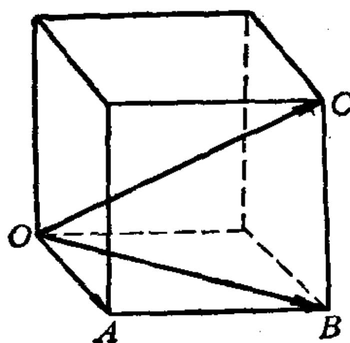


图 1-17 立方晶格中的[100]、[110]、[111]晶向

以简单立方晶格为例，图 1-17 中画出了立方原胞. 显然立方边 OA 的晶向为[100]; 面对角线 OB 的晶向为[110]; 体对角线 OC 的晶向为[111]. 当然，立方边、面对角线、体对角线都不止一个，其它的晶向指数的确定方法和以上是一样的，然而要涉及负值的指数，按惯例负值的指数是用头顶上加一横来表示的. 立方边一共有六个不同的晶向，如图 1-18 所示分别用[100][010][001] $[\bar{1}00][0\bar{1}0][00\bar{1}]$表示。由于晶格的对称性，这六个晶向并没有什么区别，晶体在这些方向上的性质是完全相同的. 统称这些等效的晶向时，写成〈100〉. 沿立方体对角线的晶向共有 8 个，如图1-19

所示，它们显然也是等效的，统称这些晶向时，写成<111>。面对角线的晶向共有 12 个，如图 1-20 所示. 在这张图中，每一对方向相反的晶向，只注明其中一个的晶向指数. 统称面对角线的等效晶向时，写做<110>.

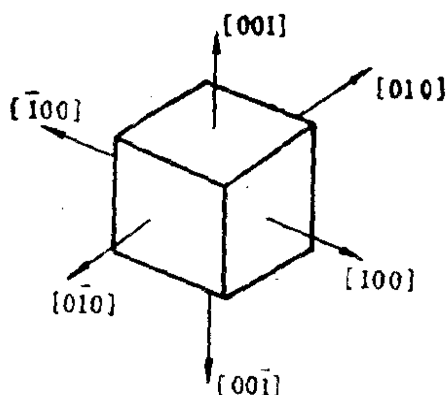


图 1-18 [100]及其等效晶向

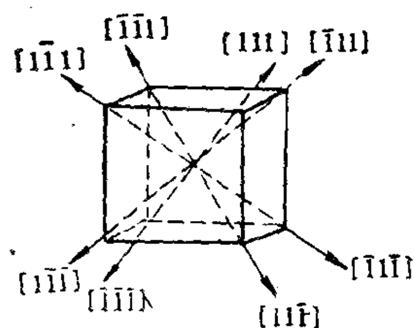


图 1-19 [111]及其等效晶向

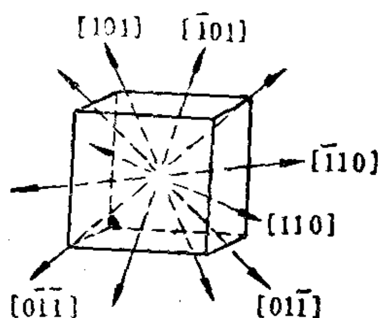


图 1-20 [110]及其等效晶向

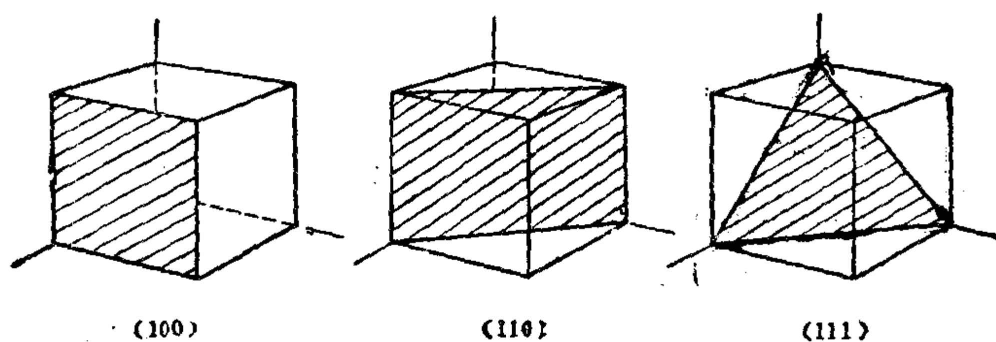


图 1-21 立方晶格中的(100)、(110)、(111)面

布拉伐格子的格点还可以看成分列在平行等距的平面系上.这样的平面称为晶面. 和晶列的情况相似，同一个格子可以有无穷多方向不同的晶面系. 图 1-21 中以简单立方为例画出了三个不同方向的晶面.

具体讨论晶体时，常常要谈到某些具体晶面，因此，需要有一定的办法标志不同的晶面. 常用的是所谓密勒指数. 密勒指数可以这样来确定：设想选一格点为原点并作出沿 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$的轴线. 我们注意，所有格点都在晶面系上，所以必然有一晶面通过原点，其它晶面既然相互等距，将均匀切割各轴. 如果，我们从原点顺序地考查一个个面切割第一轴的情况，显然必将遇到一个面切割在$+\boldsymbol{a}_1$或$-\boldsymbol{a}_1$，因为在$\pm\boldsymbol{a}_1$存在着格点. 假使，这是从原点算起的第h_1个面，那末晶面系的第一个面的截距必然是$\pm\boldsymbol{a}_1$的分数，可以写成

$$\boldsymbol{a}_1/h_1$$

h_1为正或负的整数. 同样可以论证第一个面在其它两个轴上的截距将为

$$\boldsymbol{a}_2/h_2 \qquad 和 \qquad \boldsymbol{a}_3/h_3, \qquad (h_2, h_3是整数)$$

平常就是用$(h_1h_2h_3)$来标记这个晶面系，称为密勒指数，$|h_1|$、$|h_2|$、$|h_3|$实际表明等距的晶面分别把基矢$\boldsymbol{a}_1$(或$-\boldsymbol{a}_1$)，$\boldsymbol{a}_2$(或$-\boldsymbol{a}_2$)、$\boldsymbol{a}_3$(或$-\boldsymbol{a}_3$)分割成多少个等份. 它们也是以$|\boldsymbol{a}_1|$、$|\boldsymbol{a}_2|$、$|\boldsymbol{a}_3|$为各轴的长度单位所求得的晶面截距的倒数值. 如果晶面系和某一个轴平行，截距将为∞，所以相应的指数为0. 在图 1-21 中给出了简单立方晶格的几个晶面的密勒指数. 可以证明，简单立方晶格中一个晶面的密勒指数是和晶面法线的晶向指数完全相同的. 这给确定晶面指数提供了一个简便途径. 例如与立方边[100]、面对角线[110]和体对角线[111]垂直的晶面就分别是(100)、(110)、(111)面，如图 1-22 中所示. 与其它的立方边、面对角线和体对角线相垂直的晶面，显然是和以上晶面等效的. 统称

一类等效晶面时，用花括号代替圆括号，写成{100}、{110}、{111}等. 这几个常用的等效晶面，可以用正立方体、正八面体、正十二面体表示出来，如图 1-22 所示.

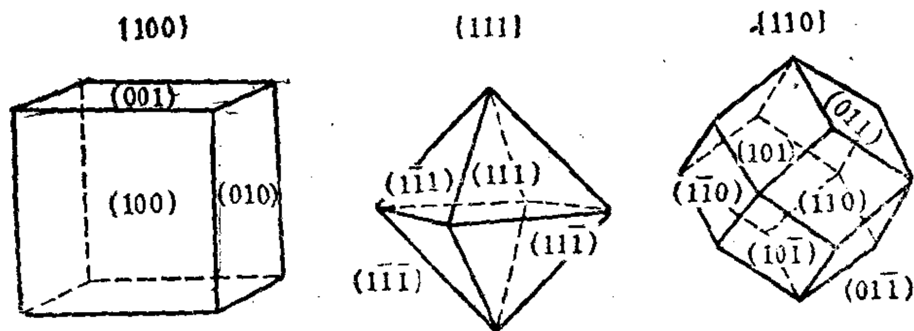
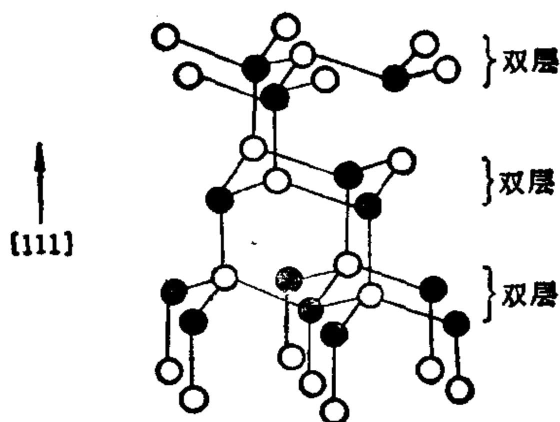


图 1-22 立方晶格中的等效晶面

对于符号相反的晶面指数需要作一些说明. 图 1-22 中各多面体相对的两个面都是相互平行的，它们的晶面指数正好相反. 例如八面体一个前面的晶面是(111)，与它相对的背面就是($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$). 因为符号相反的晶面指数所标志的晶面是相互平行的，所以对标志晶格里面的晶面来讲，是没有什么区别的，因而{100}、{110}、{111}的等效晶面数分别为 3、4、6. 符号相反的晶面指数只是在区别晶体的外表面时才是有意义的.

上面以简单立方晶格为例所列举的一些晶向和晶面，在实际问题当中都是很重要的. 对于布拉伐格子为面心立方或体心立方的晶格，在标志晶向、晶面时，常常并不是从晶格原胞的基矢出发、而是基于立方单胞的三个基矢，这时它们的晶向、晶面指数，实际上是借用了简单立方晶格的结果. 以金刚石晶格为例，图 1-8 中立方单胞的体对角线方向，仍然称为[111]方向，与之垂直的晶面仍然称为(111)面. 在图 1-23 中沿[111]方向画出了原子的排列，可以看出其(111)面为一个双层密排面. 双层面内部相互作用强，两个相邻双层面之间相互作用弱. 在晶体生长、晶面解理、化学腐蚀等情况下，表面往往有倾向成为(111)面的趋势.



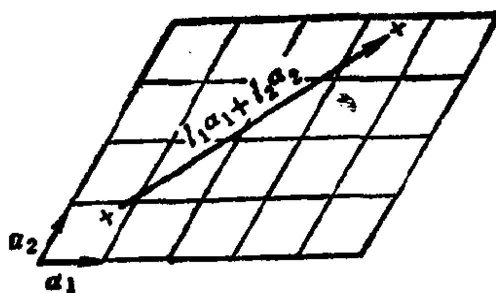


图 1-23 金刚石晶格中的双层密排面　　　　图 1-24 晶格的周期性

§ 1-4 倒 格 子

由于晶格具有周期性，晶格中 x 点和 $x+l_1a_1+l_2a_2+l_3a_3$ 点的情况完全相同，因为它们表示两个原胞中相对应的点，图 1-24 中给出了二维示意图. 如 $V(x)$ 表示 x 点某一物理量，例如静电势能，电子云密度等，则有

$$V(x)=V(x+l_1a_1+l_2a_2+l_3a_3) \tag{1-4}$$

(1-4)式表示 $V(x)$ 是以 a_1、a_2、a_3 为周期的三维周期函数. 引入倒格子以后，可以方便地把上述三维周期函数展开成傅里叶级数.

根据基矢 a_1、a_2、a_3 定义三个新的矢量

$$\begin{aligned}
b_1&=2\pi\frac{a_2\times a_3}{a_1\cdot[a_2\times a_3]}\\
b_2&=2\pi\frac{a_3\times a_1}{a_1\cdot[a_2\times a_3]}\\
b_3&=2\pi\frac{a_1\times a_2}{a_1\cdot[a_2\times a_3]}
\end{aligned} \tag{1-5}$$

称为倒格子基矢量. 正如以 a_1、a_2、a_3 为基矢可以构成布拉伐格子一样，以 b_1、b_2、b_3 为基矢也可以构成一个倒格子，倒格子每个格点的位置为

$$\boldsymbol{G}_{n_1n_2n_3}=n_1\boldsymbol{b}_1+n_2\boldsymbol{b}_2+n_3\boldsymbol{b}_3$$

其中 n_1、n_2、n_3为一组整数．称 $\boldsymbol{G}_{n_1n_2n_3}$ 为倒格子矢量，简称倒格矢．由倒格子基矢的定义(1-5)式很容易验证它们具有下列基本性质

$$\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j=2\pi\delta_{ij}\begin{cases}=2\pi, & i=j,\\ =0, & i\neq j,\end{cases}\quad (i,\ j=1,2,3) \tag{1-6}$$

也有人把(1-6)式当作倒格子基矢的定义．值得指出的是倒格子基矢的量纲是[长度]$^{-1}$，与波数矢量有相同的量纲．

若把晶格中任意一点 $\boldsymbol{x}$ 用基矢表示，写成

$$\boldsymbol{x}=\xi_1\boldsymbol{a}_1+\xi_2\boldsymbol{a}_2+\xi_3\boldsymbol{a}_3 \tag{1-7}$$

则一个具有晶格周期性的函数

$$V(\boldsymbol{x})=V(\boldsymbol{x}+l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3) \tag{1-8}$$

可以看成是以 ξ_1、ξ_2、ξ_3为宗量，周期为 1 的周期函数；因此可以写成傅里叶级数

$$V(\xi_1,\xi_2,\xi_3)=\sum_{h_1h_2h_3}V_{h_1h_2h_3}e^{2\pi i(h_1\xi_1+h_2\xi_2+h_3\xi_3)} \tag{1-9}$$

h_1、h_2、h_3为整数．其中系数

$$V_{h_1h_2h_3}=\int_0^1 d\xi_1\int_0^1 d\xi_2\int_0^1 d\xi_3 e^{-2\pi i(h_1\xi_1+h_2\xi_2+h_3\xi_3)}V(\xi_1,\xi_2,\xi_3) \tag{1-10}$$

根据(1-5)式分量 ξ_1、ξ_2、ξ_3可以简便地用倒格子基矢写出

$$\xi_1=\frac{1}{2\pi}\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{x};\qquad \xi_2=\frac{1}{2\pi}\boldsymbol{b}_2\cdot\boldsymbol{x};\qquad \xi_3=\frac{1}{2\pi}\boldsymbol{b}_3\cdot\boldsymbol{x} \tag{1-11}$$

代入(1-9)式，傅里叶级数可以直接用 $\boldsymbol{x}$ 表示出来，即

$$V(\boldsymbol{x})=\sum_{h_1h_2h_3}V_{h_1h_2h_3}e^{i(h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3)\cdot\boldsymbol{x}} \tag{1-12}$$

系数也可以相应地写成

$$\frac{1}{|\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3|}\int dx e^{-i(h_1b_1+h_2b_2+h_3b_3)\cdot x}V(\boldsymbol{x}) \qquad (1\text{-}13)$$

积分为在一个原胞内的体积分. 傅里叶级数中指数上的各矢量

$$h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3,\ (h_1,\ h_2,h_3=\text{整数}) \qquad (1\text{-}14)$$

就是倒格矢. 在晶体的微观理论中,(1-12)式是很重要的,这一点我们将在以后几章中逐渐加以阐明.

在这里简单讨论一下倒格矢与晶面之间的关系. 很容易证明倒格矢 $\boldsymbol{G}_{h_1h_2h_3}=h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3$垂直于密勒指数为$(h_1h_2h_3)$的晶面系,(这一点留给读者自己去证明),即 $\boldsymbol{G}_{h_1h_2h_3}$为$(h_1h_2h_3)$晶面的法线方向. 由此可以直接写出晶面的方程

$$(h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3)\cdot\boldsymbol{x}=n \qquad (1\text{-}15)$$

其中 $n=-\infty,\cdots,-1,0,+1,\cdots,+\infty$. n 取不同整数代表晶面系中不同的晶面. 而且各面与原点的垂直距离为

$$\frac{|n|}{|h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3|} \qquad (1\text{-}16)$$

从而知道$|n|=1,2,3,\cdots$顺序地表示,从通过原点的面算起的第一,第二,第三,$\cdots$晶面. 由此得到晶面之间的间距是

$$d=\frac{1}{|h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3|}=\frac{1}{|\boldsymbol{G}_{h_1h_2h_3}|} \qquad (1\text{-}17)$$

(1-17)表明,指数小的晶面系,晶面有较大的间距,这样的晶面也是原子比较密集的晶面,因为单位体积中原子数目是一定的. 常见的晶面正是这样的晶面.

§ 1-5 晶体的宏观对称性

一些晶体在几何外形上表现出明显的对称,如立方、六角等对称,这种对称性不仅表现在几何外形上,而且反映在晶体的宏观物理性质中, 对于研究晶体的性质有极重要的意义.

以介电常数为例, 它一般地应表示为一个二阶张量 $\varepsilon_{\alpha\beta}(\alpha,$

$\beta=x,y,z$)

$$D_\alpha=\sum_\beta \varepsilon_{\alpha\beta}E_\beta \tag{1-18}$$

D、**E**分别为电位移矢量和电场强度．后面将证明，在具有立方对称的晶体中，它必然是一个对角张量

$$\varepsilon_{\alpha\beta}=\varepsilon_0\delta_{\alpha\beta},\text{（立方对称）} \tag{1-19}$$

因而

$$\boldsymbol{D}=\varepsilon_0\boldsymbol{E} \tag{1-20}$$

也就是说，介电常数可以看成一个简单的标量．在具有六角对称的晶体中，如果坐标轴选取在六角轴的方向和与它垂直的平面内，$\varepsilon_{\alpha\beta}$以矩阵形式写出，将有下列形式即

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_\parallel & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_\perp \end{pmatrix},\text{（六角对称）} \tag{1-21}$$

表明对于平行轴的分量 $E_\parallel$，有

$$D_\parallel=\varepsilon_\parallel E_\parallel \tag{1-22}$$

对垂直于轴的分量，有

$$D_\perp=\varepsilon_\perp E_\perp \tag{1-23}$$

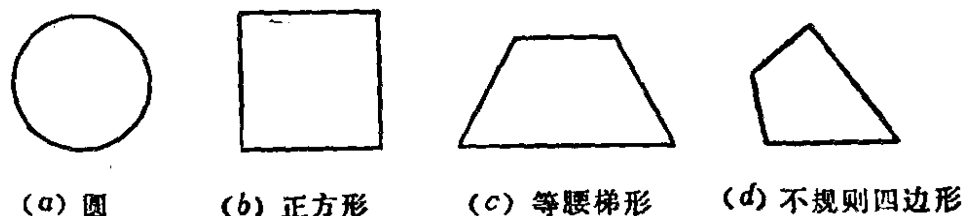
我们知道，正是由于介电性在平行和垂直六角轴方向的差别，六角对称的晶体有双折射现象．而立方晶体，从光学性质来讲，是各向同性的．

从第一节列举的晶格可以看到，晶体具有各种宏观对称性，原因就在于原子的规则排列．例如，在一个平面内密排的原子球自然地形成一个具有明显六角对称的晶格．如果把密排层堆积成三维密排结构则可以形成两种不同的对称：立方对称（面心立方晶格）和六角对称（六角密排晶格）．

周期排列（布拉伐格子）是所有晶体的共同性质，而正是在原子周期排列的基础之上产生了不同晶体所特有的各式各样的宏观

对称性.

对称性,特别是几何形状的对称性,是很直观的性质. 例如图1-25中的(*a*)圆形、(*b*)正方形、(*c*)等腰梯形和(*d*)不规则四边形,



(*a*) 圆　(*b*) 正方形　(*c*) 等腰梯形　(*d*) 不规则四边形

图 1-25　对称形不同的几种图形

就有明显的不同程度的对称. 但是怎样用一种系统的方法才能科学地、具体地来概括和区别所有这些不同情况的对称性呢? 我们可以结合图1-25的具体例子来答复这个问题.

首先,它们不同程度的对称性可以从图形的旋转中来分析. 显然,圆形对任何绕中心的旋转都是不变的,正方形则只有在旋转$\frac{\pi}{2}$, π, $\frac{3\pi}{2}$的情况下才会与自身重合,结果没有改变,而等腰梯形和不规则的4边形则在除2π以外的任何旋转下都不能保持不变.

上面的分析表明,考查图形在旋转中的变化可以具体地显示出(*a*)、(*b*)、(*c*)之间不同程度的对称,但是,还不足以区别(c)和(*d*)之间的差别. 为了进一步能显示出这样的区别,可以考查图形按一条直线作左右反射后发生怎样的变化. 显然,圆形对任意的直径作反射都不改变,正方形则只有对于对边中心的联线以及对角线作反射才保持不变,等腰梯形只有对两底中心联线反射不变,不规则四边形则不存在任何左右对称的线.

以上分析所用的方法,概括起来说,就是考查在一定几何变换之下物体的不变性. 我们注意上面所考虑的几何变换(旋转和反

射)都是正交变换(保持两点距离不变的变换). 概括宏观对称性的系统方法正是考查物体在正交变换下的不变性. 在三维情况下,正交变换可以写成

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

其中矩阵$\{a_{ij}\}$是正交矩阵(i、$j=1$、2、3). 例如,绕z轴转θ角的正交矩阵是

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

中心反演(即由$\boldsymbol{x} \longrightarrow -\boldsymbol{x}$)的正交矩阵是

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

当变换是一个空间的转动,矩阵的行列式等于$+1$;当变换是空间转动加上中心反演时,矩阵的行列式等于-1. 如果,一个物体在某一正交变换下不变,我们就称这个变换为物体的一个对称操作. 显然,一个物体的对称操作愈多,就表明它的对称性愈高. 上面对图1-25所做的分析,实际上就是指出了各图形所具有的对称操作. 下面考查几个三维的实例:

(1) 立方体(或者称为立方对称) 很容易验证,存在下列对称操作:

绕图1-26(a) 所示立方轴转动$\pi/2$、π、$3\pi/2$,有三个立方轴,共9个对称操作.

绕图1-26(b)所示面对角线转动π,有六条不同的面对角线,共6个对称操作.

绕图1-26(c) 所示立方体对角线转$2\pi/3$、$4\pi/3$,有4条不同

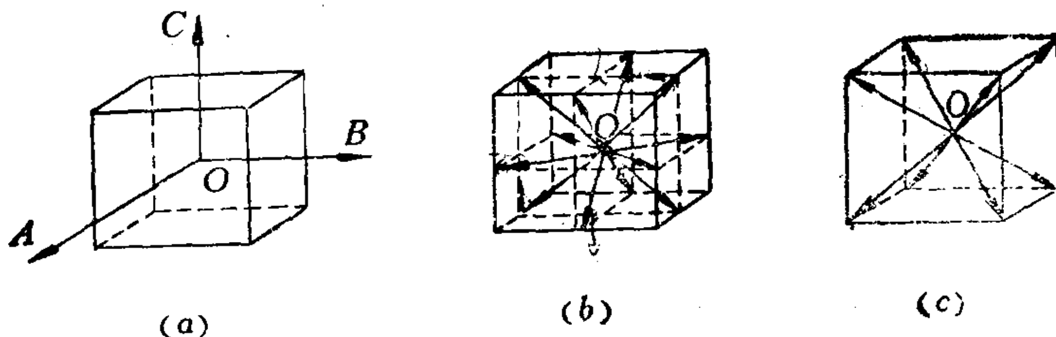


图 1-26 立方晶格中的对称轴

的立方体对角线，共 8 个对称操作.

以后将说明，正交变换

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

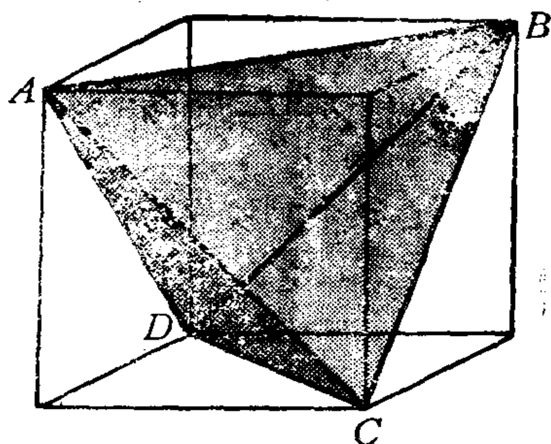
即不动，也算一个对称操作，这样加起来，一共是24 个 对称操作.

显然，中心反演可以使立方体保持不变，因此，以上每一个转动加中心反演都仍是对称操作.

以上便是立方体所具有的全部对称操作，总共为48个.

(2) 正四面体　我们采取与立方体对比的办法，找出正四面体的所有对称操作. 如图1-27所示，把立方体相隔的四个顶点如图中的 $ABCD$，联结起来就构成正四面体. 显然正四面体的对称操作都包含于正立方体对称操作之中.

绕立方轴转$\frac{\pi}{2}$、$\frac{3\pi}{2}$不再是对称操作，保留了绕立方轴转 π 的对称操作，三个立方轴，共 3 个对称操作；绕面对角线转 π，不再是对称操作，保留了绕体对角线转$2\pi/3$、$4\pi/3$的对称操作，四条体对角线，共 8 个对称操作；加上不动，一共是 12 个对称操作. 也就是说在正立方体24个纯转动的对称操作中，正四面体保留了其中的12个.



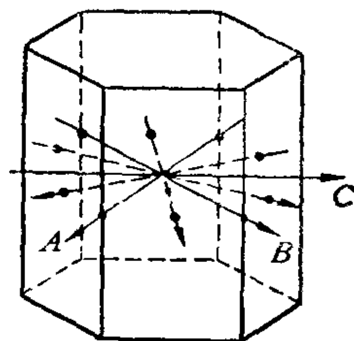


图 1-27 共四面体　　　　图 1-28 六角密排晶格中的对称轴

中心反演显然不再是正四面体的对称操作，因而，上述保留下的12个转动加上中心反演以后也不再是对称操作. 仔细分析会发现上述去掉的12个转动操作即绕立方轴转 $\pi/2$、$3\pi/2$；绕面对角线转π，加上中心反演以后是正四面体的对称操作. 也就是说在立方体的含中心反演的24个对称操作中，正四面体也是保留了其中的12个.

总之，正四面体有 24 个对称操作.

(3) 正六角柱　如图 1-28 所示，它所具有的对称操作如下：

绕中心轴线转 $\pi/3$、$2\pi/3$、π、$4\pi/3$、$5\pi/3$ 共 5 个对称操作.

绕对棱中点联线转 π，如图1-28所示共有三个这样的联线(实线)，共三个对称操作.

绕相对面中心的联线转 π，如图1-28所示也是共有三条(虚线)，共三个对称操作.

加上不动，共有 12 个对称操作.

以上每一对称操作加上中心反演仍然为对称操作，这样得到全部24个对称操作.

在具体概括一个物体的对称性时，为了简便，有时不去一一列

举所有对称操作，而是描述它所具有的“对称素”．若一个物体绕某一个转轴转$2\pi/n$以及它的倍数不变时，这个轴便称为物体的n重旋转轴，记作n．若一个物体对绕某一转轴转$\frac{2\pi}{n}$加上中心反演的联合操作以及其联合操作的倍数不变时，这个轴便称为物体的n重旋转-反演轴．记作$\bar{n}$．例如：立方体对称中，立方轴为4重轴（记作4）同时也是4重旋转-反演轴（记作$\bar{4}$）；而对角线为2重轴（记作2）同时也是2重旋转-反演轴（记作$\bar{2}$）；体对角线为3重轴（记作3）同时也是3重旋转-反演轴（记作$\bar{3}$）．而对于正四面体对称，立方轴为4重旋转-反演轴而不是4重轴；面对角线为2重旋转-反演轴，而不是2重轴；体对角线是3重轴而不是三重旋转-反演轴．一个物体的旋转轴或旋转-反演轴统称为物体的“对称素”．显然，列举出一个物体的对称素和列举对称操作一样，只是更为简便．

值得指出对称素$\bar{2}$代表先转动π再对原点做中心反演，如图1-29所示．参见图中所示A点经转动到A'，再经反演到A''，很容易看出，A''正好是A点在通过原点垂直转轴的平面M的镜象．因此，$\bar{2}$实际表明存在一个对称面M，因此，这个对称素一般称为镜面，并另引入符号m表示（有时也用σ表示）．

下面，我们粗浅地说明一下对称操作群的概念．一个物体全部对称操作的集合，构成对称操作群．前面说过，为了描述物体的对称性，需要找出物体全部对称操作，实际上就是找出它所具有的对称操作群．

从数学上来看，群代表一组“元素”的集合，$G\equiv\{E,A,B,C,D\cdots\}$这些“元素”被赋予一定“乘法法则”，满足下列性质：

（1）集合G中任意两个元素的“乘积”仍为集合内的元素，即

若　A、$B\in G$，　则　$AB=C\in G$。

这个性质叫做群的闭合性。

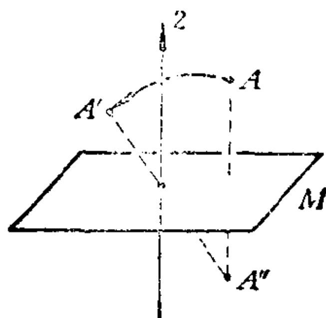


图 1-29 镜面

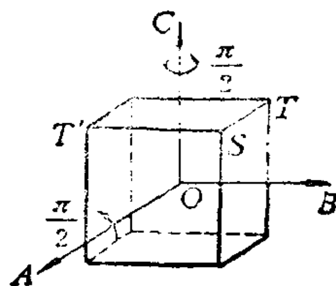


图 1-30 连续进行对称操作的实例

(2) 存在单位元素 E，使得所有元素满足：

$$AE = A$$

(3) 对于任意元素 A，存在逆元素 A^{-1}，有

$$AA^{-1} = E$$

(4) 元素间的"乘法运算"满足结合律

$$A(BC) = (AB)C$$

例如，所有正实数(0 除外)的集合，以普通乘法为运算法则，1 为单位元素，x 的逆为$\frac{1}{x}$，组成正实数群. 所有整数的集合，以加法为运算法则，0 为单位元素，a 的逆为$-a$，组成整数群.

一个物体全部对称操作的集合，也满足上述群的定义. 这时的运算法则就是"连续操作"，不动操作为单位元素，绕轴转 θ 角的逆为绕该轴转$-\theta$ 角；中心反演的逆还是中心反演. 下面我们简要说明之，首先我们注意两个操作 A 和 B，它们先后连续进行，效果将相当于另一个操作 C. 例如，参见图 1-30 的立方体，考虑先后绕 OA 和 OC 旋转 $\pi/2$，很容易验证，顶角 S 将回到原处，而顶角 T 将转到 T' 处，整个变化可以看作一个转动，S 和 O 未动，表明它们是在旋转轴上，绕这个轴转动 $2\pi/3$ 使 T 转到 T'. 如果以矩阵表示，代表 A、B 两个操作连续进行的操作 C，它的矩阵就等于 B 和 A 矩阵的乘积：

$$C = BA$$

显然如果 A 和 B 是一个物体的对称操作，物体先后经历 A 和 B 是不改变的. 这表明两个对称操作 A 和 B 的“乘积” C 也是物体的一个对称操作. 这样一个物体全部对称操作将构成一个闭合的体系，称为对称操作群. 晶体对称性的系统理论就是建立在“群”的数学理论基础之上的.

最后，作为一个例子，我们应用对称操作的概念，证明具有立方对称的晶体的介电性可以归结为一个标量介电常数.

按照一般表示

$$D_\alpha = \sum_\beta \varepsilon_{\alpha\beta} E_\beta (\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\beta\alpha}) \tag{1-24}$$

其中 α, β 表示沿 x, y, z 轴的分量，我们选取 x、y、z 沿立方晶体的三个立方轴的方向.

显然，一般地讲，如果把电场 $\boldsymbol{E}$ 和晶体同时转动，$\boldsymbol{D}$ 也将作相同转动，我们将以 $\boldsymbol{D}'$ 表示转动后的矢量.

设 $\boldsymbol{E}$ 沿 y 轴，这时(1-24)式将归结为

$$D_x = \varepsilon_{xy} E, D_y = \varepsilon_{yy} E, D_z = \varepsilon_{zy} E \tag{1-25}$$

现在考虑把晶体和电场同时绕 y 轴转动 $\pi/2$，使 z 轴转到 x 轴，x 轴转到 $-z$ 轴，D 将作相同转动，因此

$$\begin{aligned} D'_x &= D_z = \varepsilon_{zy} E \\ D'_y &= D_y = \varepsilon_{yy} E \\ D'_z &= -D_x = -\varepsilon_{xy} E \end{aligned} \tag{1-26}$$

但是，转动是以 $\boldsymbol{E}$ 方向为轴的，所以，实际上电场并未改变，同时，上述转动是立方晶体的一个对称操作，所以转动前后晶体应没有任何差别. 所以电位移矢量实际上应当不变，即

$$\boldsymbol{D}' = \boldsymbol{D} \tag{1-27}$$

代入(1-25)和(1-26)就得到

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{zy}, \qquad \varepsilon_{zy} = -\varepsilon_{xy} \tag{1-28}$$

表明

$$\varepsilon_{xy}=\varepsilon_{zy}=0 \tag{1-29}$$

如果取 $\boldsymbol{E}$ 沿 z 方向并绕 z 轴转 $\pi/2$，显然将可以按相同的办法证明

$$\varepsilon_{xy}=\varepsilon_{yz}=0 \tag{1-30}$$

这样，我们就证明了，$\varepsilon_{\alpha\beta}$ 的非对角元都等于 0，(1-24)式将化为

$$D_{\alpha}=\varepsilon_{\alpha\alpha}E_{\alpha},(\alpha=x,y,z) \tag{1-31}$$

再取电场沿[111]方向，则

$$\left.\begin{aligned} D_x&=\varepsilon_{xx}\\ D_y&=\varepsilon_{yy}\\ D_z&=\varepsilon_{zz}\end{aligned}\right\}\frac{1}{\sqrt{3}}E \tag{1-32}$$

绕[111]转动 $2\pi/3$，使 z 轴转到原 x 轴，x 轴转到原 y 轴，y 轴转到原 z 轴，电位移矢量转动后应写成

$$\left.\begin{aligned} D'_x&=D_z=\varepsilon_{zz}\\ D'_y&=D_x=\varepsilon_{xx}\\ D'_z&=D_y=\varepsilon_{yy}\end{aligned}\right\}\frac{1}{\sqrt{3}}E \tag{1-33}$$

和前面论证一样，电场实际未变，晶体所经历的是一个对称操作，晶体也完全不变，所以，$\boldsymbol{D}'$ 应和 $\boldsymbol{D}$ 相同，从而由(1-32)和(1-33)得到

$$\varepsilon_{xx}=\varepsilon_{yy}=\varepsilon_{zz}=\varepsilon_0 \tag{1-34}$$

这样就证明了，在具有立方对称的晶体中

$$\varepsilon_{\alpha\beta}=\varepsilon_0\delta_{\alpha\beta} \tag{1-35}$$

以上对于介电常数的论证和结论显然适用于一切具有二阶张量形式的宏观性质(如电导率、热导率……等)。另外，还值得注意，以上的论证，并未引用立方对称的全部对称操作，一个正四面体也具有以上用到的对称操作，因此，对于只具有四面体对称的晶体，以上的结论也是成立的。

可以利用另外一种方法证明上述结果，设对称操作对应的正

交变换矩阵为

$$A=\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \tag{1-36}$$

且有

$$A^{*}=A^{-1} \tag{1-37}$$

介电常数二阶张量表示成

$$\varepsilon=\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \tag{1-38}$$

在坐标变换下，二阶张量变换规律为

$$\varepsilon=A\varepsilon A^{-1}=A\varepsilon A^{*} \tag{1-39}$$

写成分量

$$'\varepsilon_{\alpha\beta}=\sum_{ij} a_{\alpha i} a_{\beta j} \varepsilon_{ij} \tag{1-40}$$

又因为 A 为对称操作,操作前后晶体自身重合,所以有

$$\varepsilon=\varepsilon' \tag{1-41}$$

写成分量

$$\varepsilon_{\alpha\beta}=\sum_{ij} a_{\alpha i} a_{\beta j} \varepsilon_{ij} \tag{1-42}$$

给出了 ε_{ij} 之间的相互联系,例如立方晶体，选取对称操作 A 为绕 z 轴转 $\frac{\pi}{2}$，其变换矩阵为

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

$$
=\begin{pmatrix} \cos\frac{\pi}{2}, & -\sin\frac{\pi}{2}, & 0 \\ \sin\frac{\pi}{2}, & \cos\frac{\pi}{2}, & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
$$

$$
=\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{1-43}
$$

代入(1-42)式得到

$$
\begin{aligned} \varepsilon_{11} &= \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{12} &= -\varepsilon_{21} \end{aligned} \tag{1-44}
$$

又因为介电常数本身性质有

$$
\varepsilon_{12}=\varepsilon_{21} \tag{1-45}
$$

所以

$$
\varepsilon_{12}=\varepsilon_{21}=0 \tag{1-46}
$$

进一步选择另外对称操作,同理,可以得到

$$
\varepsilon_{ij}=\varepsilon_0\delta_{ij} \tag{1-47}
$$

这种办法很容易推广到 n 阶张量. 由于晶体对称性，使得晶体中那些具有 n 阶张量形式的宏观物理量(如弹性模量为四阶张量)，其系数也有一定的性质. 一个 n 阶张量用 $T_{rst\cdots}$ 表示，在坐标变换下有

$$
T_{ijl\cdots}=\sum_{rst\cdots} a_{ir}a_{js}a_{lt}\cdots T_{rst\cdots} \tag{1-48}
$$

若 A 为对称操作有

$$
T'_{ijl\cdots}=T_{ijl\cdots} \tag{1-49}
$$

从而得到了系数之间的关系，可以简化 n 阶张量.

§ 1-6 点　　群

已经指出，晶体的宏观对称是在晶体原子的周期排列基础上

产生的．一个重要的后果是宏观对称可能有的对称操作受到严格限制．

前面已经看到晶体的周期性是用一定的布拉伐格子$\{l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3\}$来表征的．晶体本身既然经历对称操作后不变，那末，表征它的周期性的布拉伐格子显然经过对称操作也必须和原来重合．设想有任意对称操作，转角为θ，我们画出布拉伐格子中垂直转轴的晶面，在这个晶面内可以选取基矢$\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$，晶面上所有布拉伐格点均可表示为

$$l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2 \tag{1-50}$$

称位于原点的格点为A，由它画出$\boldsymbol{a}_1$达到的格点为B，如图1-31如绕A转θ角，则将使B格点转到点B'位置，由于转动不改变格子，在B'处必定原来就有一格点．因为B和A完全等价，所以转动也同样可以绕B进行，设想绕B转$-\theta$角，这将使A格点转至图中A'位置，说明A'处原来也必要有一格点．$\boldsymbol{B'A'}$应可以按(1-50)式表示，但是由图可见，它与$\boldsymbol{a}_1$平行，所以只能是$\boldsymbol{a}_1$的整数倍

$$\boldsymbol{B'A'}=n\boldsymbol{AB}$$

其中n为整数．根据图形的几何关系得

$$\overline{B'A'}=\overline{AB}(1-2\cos\theta) \tag{1-51}$$

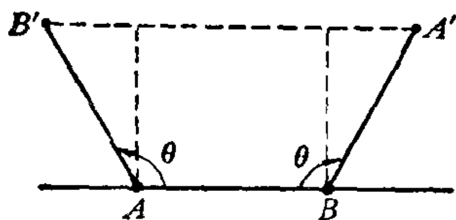


图 1-31　转动变换的示意图

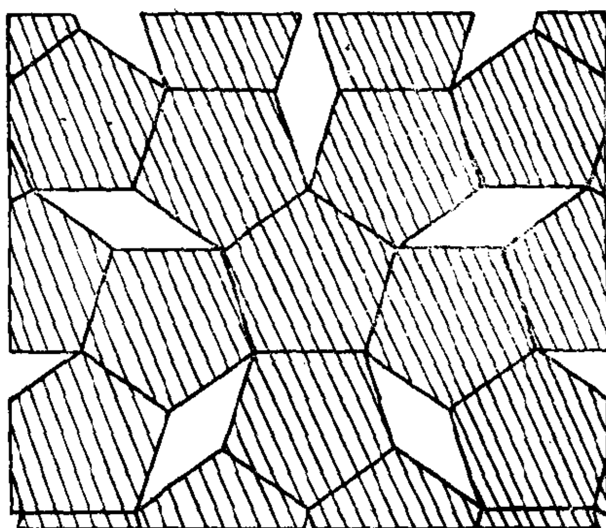


图 1-32　晶格中不可能存在五重轴的示意图

或 $$n=(1-2\cos\theta) \tag{1-52}$$

因为 $\cos\theta$ 必须在 1 到 −1 之间，n 只能有 −1,0,1,2,3 五个值，相应地

$$\theta=0°,60°,90°,120°,180°$$

由于以上论证只假设了布拉伐格子的存在．这就表明，不论任何晶体，它的宏观对称只可能有下列几种对称素：

$$1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 6$$
$$\bar{1},\ \bar{2},\ \bar{3},\ \bar{4},\ \bar{6}$$

上述结果也可以直观的来理解．长方形，正三角形，正方形，正六边形可以在平面内周期的重复排列．而其它的正 n 边形，如图 1-32 中的正五边形，却不可能相互贴紧做周期的重复排列．因此在晶体中只可能有上述 10 种对称素，而不可能有 5 重轴、7 重轴……等对称素．

在以上十种对称素的基础上组成的对称操作群，一般称为点群．由对称素组合成群时，对称轴之间的夹角、对称轴的数目，受到严格的限制．例如，若有两个二重轴，它们之间的夹角只能是 30°、45°、60°、90°．再如，若存在一个 n 重轴和与之垂直的二重轴，就一定存在 n 个与之垂直的二重轴．在这里我们不打算介绍对称素组合时必须遵从的定理，只就上面的例子来简单说明，这种严格的限制是对称操作群的闭合性的结果．设想一个群包含两个二重轴 2 和2′，如图 1-33，它们之间的夹角用 θ 表示．考虑先后绕 2 和 2′转动 π，称它们为 A 操作和 B 操作．显然，与它们垂直的轴上的任意一点 N，先转到 N'，最后又转回到原来位置 N，这表明 B、A 相乘得到的操作

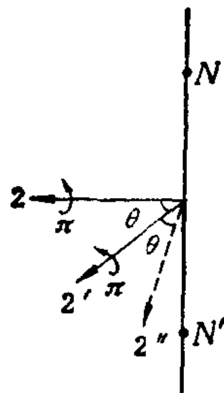


图 1-33　两个二重轴之间的夹角

$$C=BA$$

不改变这个轴，因此只能是一个绕垂直 2 和 2′ 的轴的转动. C 的转角可以这样求出：2 轴在操作 A 中显然未动，经过操作 B 将转到图中虚线所示 2″的位置，2 和 2″的夹角是 2θ，表明 C 的转角是 2θ. 因为 C 也必须是点群操作之一，2θ 只能等于 60°，90°，120°，180°. 从而我们得到结论，任何点群中两个二重轴之间的夹角只能是 30°，45°，60°，90°. 以上的论证显然同样适用于四重轴和四重旋转-反演轴，也就是说一个点群所包含的对称素 2、$\bar{4}$ 和 $\bar{4}$ 相互夹角都必须符合上列要求.

具体的分析证明，由于对称素组合时受到的严格限制，由十种对称素只能组成 32 个不相同的点群. 这就是说，晶体的宏观对称只有 32 个不同类型，分别由 32 个点群来概括.

现在简单介绍一下 32 个点群.

最简单的点群只含一个元素（不动操作），可以用 C_1 标记，它表示没有任何对称的晶体；

只包含一个旋转轴的点群称为回转群，标记为 C_2, C_3, C_4, C_6，共有四个. C_n 表示有一个 n 重旋转轴.

包含一个 n 重旋转轴和 n 个与之垂直的二重轴的点群称为双面群，标记为 D_n，这样的点群有 D_2、D_3、D_4、D_6，共四个.

由上述点群增加反演中心或一些镜面，可以组成新的点群.

C_1 群加上中心反演组成 C_i 群；C_1 群加上反映面组成 C_s 群.

C_n 群加上与 n 重轴垂直的反映面组成 C_{nh} 群，共有四个；C_n 群加上 n 个含 n 重轴的反映面组成 C_{nv} 群，也有四个.

D_n 群加上与 n 重轴垂直的反映面组成 D_{nh} 群，共有四个. D_n 群加上通过 n 重轴及两根二重轴角平分线的反映面组成 D_{nd} 群，但仔细分析表明在这里 n 只能取 2 与 3，即有 D_{2d}、D_{3d} 群两个.

还可以有只包含旋转反演轴的点群，标记为 S_n 群. 但其中

$S_1=C_i, S_2=C_s, S_3=C_{3h}$，只有 S_4, S_6 归入 S_n 群，共有二个.

以上我们已经介绍了二十七个点群，这二十七个点群中最多只包含有一个高阶对称轴($n\geq3$). 下面余下的是高阶轴多于1个的点群.

在上一节我们曾经介绍过两种点群，立方对称的48个对称操作称为立方点群，用 O_h 标记；正四面体的24个对称操作，称为正四面体点群，用 T_d 标记. 另外三个点群是：O_h 群中的24个纯转动操作组成 O 群；T_d 群中的12个纯转动操作组成 T 群；T 群加上中心反演组成 T_h 群.

我们并没有证明为什么只能有32种点群，只是介绍了32种点群的对称操作和标记.

§1-7 晶格的对称性

前面我们先后讨论了晶体的周期性(或称平移对称性)和宏观对称性，它们是晶体对称描述的两个侧面，这一节着重讨论晶格的对称性，扼要介绍一些有关的概念和基本知识.

前面一节指出，由于任何晶格都具有由一定布拉伐格子所表征的基本周期性，从而可以导出宏观对称所可能具有的类型——32个点群.

现在我们反过来提出问题：晶体如果具有一定的宏观对称，它必须具有怎样的布拉伐格子？也就是说，一个布拉伐格子

$$\{l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3\}$$

如果要具有一定的点群对称，$\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$必须满足怎样的要求？具体分析证明，根据32个点群对布拉伐格子的要求，布拉伐格子总共可以分为7类，称为7个晶系. 例如：C_1、C_i对$\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$完全没有任何要求，这种 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 的长度和方向完全没有规则的布拉伐格子自成一个晶系，称为三斜晶系. 另外一个极端是对称性最高的几个点群：T、T_d、T_h、O和O_h，它们对布拉伐格子的要求是相同

的，能满足这样要求的布拉伐格子有简单立方、体心立方和面心立方三种，称为立方晶系．我们在下面的表 1-1 中具体列出属于各晶系的各种布拉伐格子，以及它们所满足的点群对称．

前面曾经一般地指出，晶体学中根据对称性对各种布拉伐格子确定了标准的晶体学单胞和它的基矢．我们看到，布拉伐格子按宏观对称分属于 7 个晶系，因此，晶体学单胞是按晶系确定的，它们已具体表示在表 1-1 和图 1-34 中．单斜、正交、四方、立方晶系都由于可以在单胞中增加体心、面心或底心格点，包含着不止一种布拉伐格子，使 7 个晶系共有 14 种布拉伐格子．显然凡有体

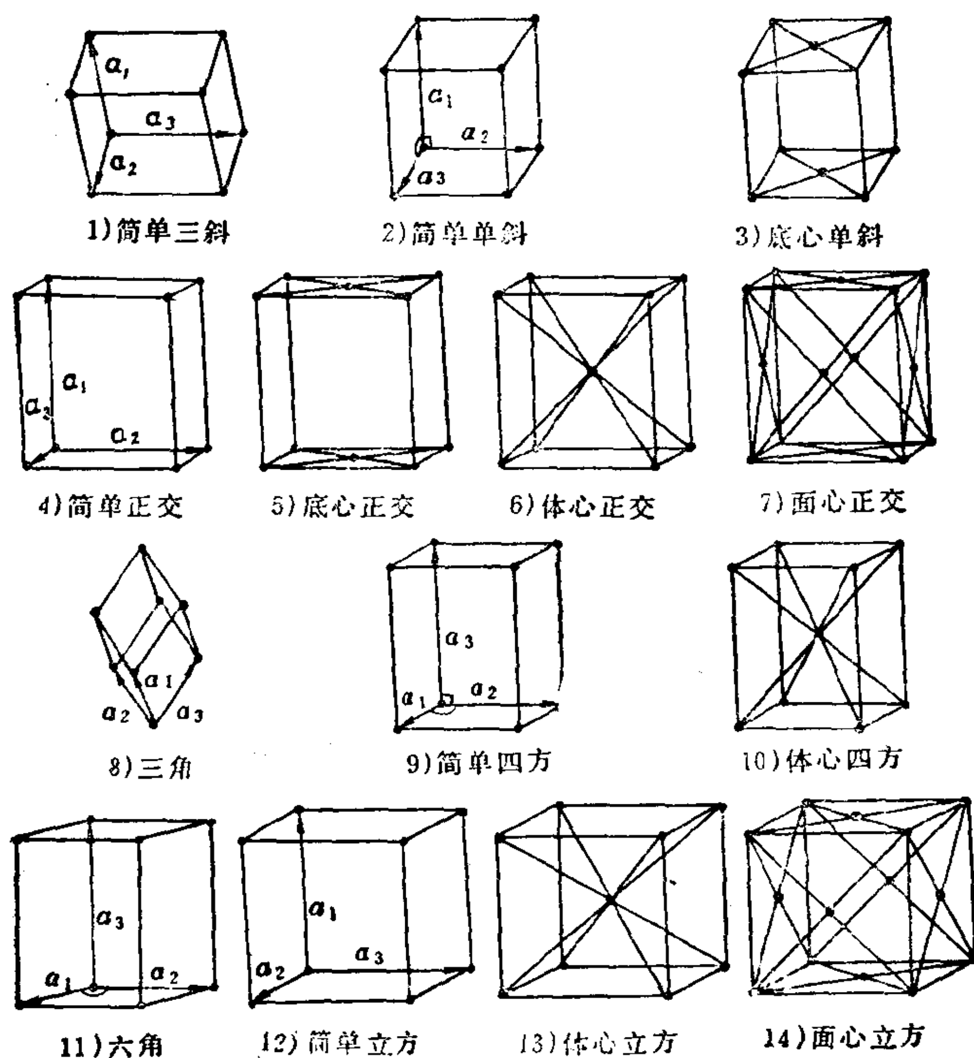


图 1-34　14 种布拉伐格子

心、面心或底心的情形，单胞与原胞是不同的.

表面看起来，似乎还可以靠增加体心、面心、底心得到一些新的格子，实际上仔细考查一下就会发现，这样做的结果或者仍属于14种格子之一，或者得到的并不是一个布拉伐格子(也就是不能用 $l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$ 表征).

任何一种晶体，对应的晶格都是十四种布拉伐格子中的一种，**指出晶体所属的布拉伐格子不但能表征晶格的周期性而且能从它所属的晶系了解到晶体宏观对称所具有的基本特征．因此，布拉伐格子概括了晶格的对称性.**

表 1-1

晶　　系	单胞基矢的特性	布拉伐格子	所属点群
三斜晶系	$a_1\neq a_2\neq a_3$ 夹角不等	简单三斜	C_1, C_i
单斜晶系	$a_1\neq a_2\neq a_3$ $a_2\perp a_1, a_3$	简单单斜 底心单斜	C_2, C_s, C_{2h}
正交晶系	$a_1\neq a_2\neq a_3$ a_1, a_2, a_3 互相垂直	简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	$D_2, C_{2v} D_{2h}$
三角晶系	$a_1=a_2=a_3$ $\alpha=\beta=\gamma<120°$, $\neq 90°$	三　角	$C_3, C_{3i}, D_3, C_{3v}, D_{3d}$
四方晶系	$a_1=a_2\neq a_3$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	简单四方 体心四方	C_4, C_{4h}, D_4, C_{4v}, D_{4h}, S_4, D_{2d}
六角晶系	$a_1=a_2\neq a_3$ $a_3\perp a_1, a_2$ a_1, a_2, 夹角120°	六　角	C_6, C_{6h}, D_6, C_{6v}, D_{6h}, C_{3h}, D_{3h}
立方晶系	$a_1=a_2=a_3$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	简单立方 体心立方 面心立方	T, T_h, T_d, O, O_h

下面我们简单介绍“空间群”的概念. 晶格的周期性,也称平移对称性,可以用布拉伐格子来表征, 平移一个布拉伐格子的晶格矢量

$$t_{l_1l_2l_3}=l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$$

晶体自身重合,称为平移对称操作. 所有布拉伐格子晶格矢量所对应的平移对称操作的集合,称为平移群. 晶格的对称性还可以用一系列转动(或转动加反演)对称操作描述,这些对称操作的集合组成点群; (通常用$\boldsymbol{R}$表示点群对称操作). 而晶格全部对称操作,(即有平移也有转动),的集合,构成空间群.

空间群分为两类: 一类称为简单空间群或称点空间群;一类称为复杂空间群或称非点空间群.

所谓点空间群, 是由一个平移群和一个点群对称操作组合而成的,它的一般对称操作可以写成

$$(\boldsymbol{R}|t_{l_1l_2l_3})$$

表示环绕格点进行$\boldsymbol{R}$操作以后再平移$t_{l_1l_2l_3}$的联合操作. 简单晶格所具有的空间群属于点空间群. 以面心立方晶格为例,它的点群对称为O_h点群,则它的空间群操作

$$(\boldsymbol{R}|t_{l_1l_2l_3})$$

中$\boldsymbol{R}$可以是O_h群中所有操作,$t_{l_1l_2l_3}$表示面心立方平移群中的操作. 这种空间群记为$Fm3m$,其中F表示面心立方;$m3m$是O_h点群的另一种等价的标记的方法. 一些复式晶格的空间群也是点空间群,以闪锌矿 ZnS 晶格为例,它的布拉伐格子是面心立方,属于立方晶系,所容许的最高点群对称是O_h. 但是, 具体考查环绕一个格点的转动,例如,环绕 Zn 转动,固然对所有O_h群操作, Zn 格子都将复原,但在四面体顶点的S只有在T_d点群操作下才保持不变. 因此,它的点群对称是T_d. 晶格对称操作也可以写成

$$(\boldsymbol{R}|t_{l_1l_2l_3})$$

其中$\boldsymbol{R}$为环绕格点的T_d群操作,$t_{l_1l_2l_3}$表示面心立方的平移对称

操作.

实际上所有原胞中各原子性质互不相同的复式晶格,都和ZnS晶格相似,可以由点群对称和布拉伐格子表征的平移对称组合成的点空间群表征. 和简单晶格的差别在于,复式晶格的点群对称,并不完全由晶系决定,属于相同晶系的复式晶格可以有不同的点群对称. 例如,NaCl 和 ZnS都具有面心立方的布拉伐格子,同属立方晶系,但前者属立方点群,后者属于四面体群,它们具有不同的空间群,因此在有些物理性质上,有根本的差别.

具体的分析表明,共有 73 种不同的点空间群.

复式晶格中如有性质相同的原子,它们的空间群,有时是所谓复杂的空间群,它的对称操作可以有更一般的形式

$$(\boldsymbol{R}|\boldsymbol{t})$$

其中 $\boldsymbol{R}$ 仍旧表示绕一个格点的点群操作,但 $\boldsymbol{t}$ 不一定是一个平移对称操作.

对比 ZnS 和金刚石就可以了解为何有上述区别. 它们都可以看成由 A 和 B 两个面心立方格子相互穿套组成. 在 ZnS 的情况下,A 格子上为 Zn,B 格子上为 S,但在金刚石的情况下,A、B 格子上都是碳原子,因此对于 ZnS 晶格,对称操作必须使 A 格子与 B 格子各自保持不变,而对于金刚石结构,除此以外还存在使 A 格子与 B 格子互换的对称操作. 具体分析表明,对于 ZnS 晶格,$\boldsymbol{R}$只限于四面体点群操作,绕 A 格点操作后,A、B 格子各自保持不变,平移 $\boldsymbol{t}$ 必须是一个布拉伐格子的位移 $\boldsymbol{t}_{l_1l_2l_3}$. 对于金刚石结构,当$\boldsymbol{R}$是立方点群中不属于四面体点群的操作时,绕 A 格点操作后,A 格子保持不变,B 格子并不能复原,但只要把整个晶格平移立方对角线的 1/4,就能使 A 格子移入原来 B 格子的位置,同时,使 B 格子移入 A 格子的位置,由于两格子上都是同一种原子,这也相应于一个对称操作. 这时的平移 $\boldsymbol{t}$ 并不是平移对称操作. 因此,从宏观对称来看,金刚石具有立方点群 O_h 对称,和 ZnS 的

四面体点群 T_d 对称不同. 金刚石的对称操作可以写成

$$(\boldsymbol{R}|\boldsymbol{\tau}_R+\boldsymbol{t}_{l_1l_2l_3})$$

其中 $\boldsymbol{R}$ 为立方点群操作,$t_{l_1l_2l_3}$为面心立方格子的平移,对属于四面体点群的各操作 $\boldsymbol{R}$,$\boldsymbol{\tau}_R$ 为 0;对其余的 $\boldsymbol{R}$,$\boldsymbol{\tau}_R$ 为沿对角线平移 1/4.

金刚石和 NaCl 对比,它们的宏观对称性是相同的,都是 O_h 点群,而且,都具有面心立方的布拉伐格子,尽管如此,它们的晶格的对称性是不同的,NaCl 的对称操作中对所有的 $\boldsymbol{R}$,$\boldsymbol{\tau}_R$ 皆为0. 我们说它们具有不同的空间群.

不同的空间群共 230 个(其中 73 个是点空间群),也就是说,所有的晶格结构,就它的对称性而言,共有 230 个类型,每一类由一个空间群描述.

§ 1-8 晶体表面的几何结构

前面讨论晶体结构时,是假定在没有表面存在的理想情况,这在讨论晶体体内性质时是相当好的近似. 但是实际晶体总是有表面存在,近十几年来,有关表面物理性质的研究发展很快,已经成为固体物理学中的一个重要分支. 与晶体内部相类似,研究表面首先要了解表面原子排列的规律.

把垂直于表面的方向规定为 z 轴方向,在这个方向上晶体的周期性被破坏,而沿着表面(即在 x-y 平面内)却保持着周期性,显然,这是二维的周期性. 在晶体内部,表征晶格周期性的是布拉伐格子,在晶体表面,同样可以引入二维的布拉伐格子

$$\{l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2\}$$

其中 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$ 为基矢,l_1、l_2 为整数,以 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$ 为边矢量的平行四边形为原胞. 晶体表面晶格排列的周期性就用二维布拉伐格子来表征. 例如,若晶体体内的布拉伐格子为面心立方,则晶体表面为 (100) 面时的二维布拉伐格子是正方格子,即 $\boldsymbol{a}_1\perp\boldsymbol{a}_2$; 晶体表面

为(111) 面时的二维布拉伐格子是密排结构，即 $\boldsymbol{a}_1$ 与 $\boldsymbol{a}_2$ 的夹角为 60°. 如图 1-35 所示意.

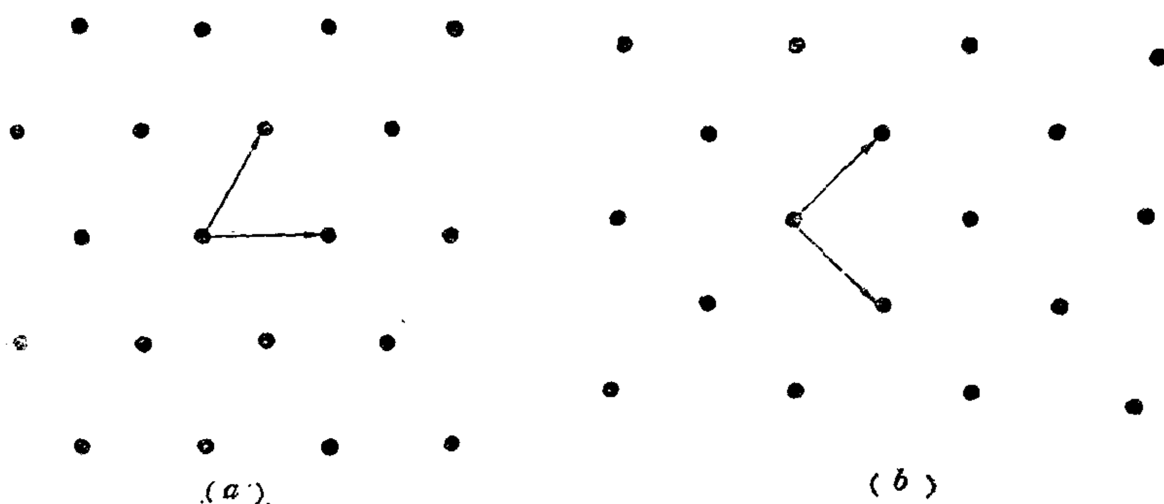


图 1-35 理想面心立方晶格 (a) (100) 面(b) (111) 面的二维晶格结构

晶体体内物理量(例如静电势能、电子云密度) 具有三维周期性，用倒格子空间表示. 晶体表面物理量具有二维周期性，同样可以用二维倒格子空间表示. 二维倒格子基矢 $\boldsymbol{b}_1$、$\boldsymbol{b}_2$ 与二维布拉伐格子基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$ 之间，满足

$$\boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \tag{1-53}$$

也可以定义 $\boldsymbol{a}_3$ 表示垂直表面的单位矢量，则

$$\boldsymbol{b}_1 = 2\pi \frac{\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3}{\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3}$$

$$\boldsymbol{b}_2 = 2\pi \frac{\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1}{\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3} \tag{1-54}$$

以 $\boldsymbol{b}_1$、$\boldsymbol{b}_2$ 为基矢构成二维倒格子，每个格点位置为

$$\boldsymbol{G}_{n_1 n_2} = n_1 \boldsymbol{b}_1 + n_2 \boldsymbol{b}_2 \tag{1-55}$$

$\boldsymbol{G}_{n_1 n_2}$ 称为倒格矢. 利用和晶体体内同样的办法可以证明晶体表面二维周期函数，能利用倒格矢写成傅里叶级数

$$V(\boldsymbol{x})=\sum_{h_1h_2} V_{h_1h_2} e^{iG_{h_1h_2}\cdot \boldsymbol{x}} \tag{1-56}$$

表面二维晶格也有点群对称，二维晶格的对称素有六个. 与表面垂直的转轴可以是 n 重旋转轴，由于周期性的限制，n 只可能是 1,2,3,4,6. 另外一个可能的对称素是镜面反射 m（反射面与表面垂直），由这六个对称素可以组成 10 种二维点群. 按点群对称对周期性基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$ 的要求来划分，二维晶格有四个晶系，五种布拉伐格子，见表 1-2.

表 1-2　二维晶格的晶系和布拉伐格子

晶　　系	轴和角度	布拉伐格子
斜　　方	$a\neq b$ $\gamma\neq 90°$	简单斜方
长　　方	$a\neq b$ $\gamma=90°$	简单长方 中心长方
正　　方	$a=b$ $\gamma=90°$	简单正方
六　　角	$a=b$ $\gamma=120°$	简单六角

一种简单的想法，表面的规则排列是体内规则排列的延续，只是失去了垂直表面方向的周期性，前面我们举出的面心立方(100)、(111) 表面的例子，就是基于这种想法. 但实际发现往往并不是如此. 所谓表面是指晶体三维周期性结构和真空之间的过渡层，可以看成是一种特殊的相——表面相，在这个表面相中原子排列和化学组成与体内不尽相同. 如果把晶体体内与表面平行的晶面上二个基矢用 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$ 表示，表面二维晶格的基矢用 $\boldsymbol{a}_1^s$ 和 $\boldsymbol{a}_2^s$ 表示，这两组基矢有可能是不相同的，这种现象称为表面的再构. 有两种典型情况，一种典型情况是两组基矢相互平行，即 $\boldsymbol{a}_1^s /\!/ \boldsymbol{a}_1$,

$a_2^s \parallel a_2$,可以写成 $a_1^s = pa_1$,$a_2^s = qa_2$,这时表面的再构用符号

$$R(h_1h_2h_3)_{p\times q}$$

表示,式中R表示晶体材料,$(h_1h_2h_3)$ 是表示表面平面的密勒指数,例如硅(111) 7×7 表示硅(111) 表面原子排列的周期为体内的 7 倍. 另一种典型情况是两组基矢不互相平行,但夹角相同,相当于旋转了一定的角度,这时的标记为

$$R(h_1h_2h_3)_{p\times q-Q}$$

例如,$Ni(100)_{\sqrt{2}\times\sqrt{2}-45°(S)}$,后面括号内注明了表面的吸附原子. 实验表明,采取不同的实验方法可以得到不同的再构表面,例如,Si(111) 面在 25℃超高真空解理可得亚稳的 (2×1) 结构,在 350℃退火后则变成(7×7) 结构,大约在 800℃时对表面进行淬火,则可得到高温的(1×1) 结构. 表面的再构现象往往与表面原子的弛豫(表面原子受力情况与体内不同,因而常常会有相对于表面的位移,以使系统能量降低) 和原子的吸附有关,由低能电子衍射(*LEED*) 实验结果可以得到表面再构的几何规律,但是导致再构的原因仍然在探索之中.

§ 1-9 非晶态材料的结构

理想晶体原子排列具有周期性,称其为长程序. 非晶态材料原子排列不具有周期性,因此不具有长程序,但是非晶态材料中原子的排列也不是杂乱无章的,仍然保留有原子排列的短程序,图 1-36 中给出了二维的示意图. (a) 表示理想晶体原子排列的规则网络(b)表示非晶态原子排列的无规网络.

我们以硅材料为例,说明晶态和非晶态中原子排列的异同. 晶体硅具有金刚石结构,每个硅原子与周围四个硅原子形成正四面体结构,如图 1-37 所示. 金刚石结构就是由这正四面体单元按一定规则排列成的晶格网络,如图 1-37 所示. 近邻原子之间的距离(称为键长) 和连线之间的夹角(称为键角) 都是相同的. 为了

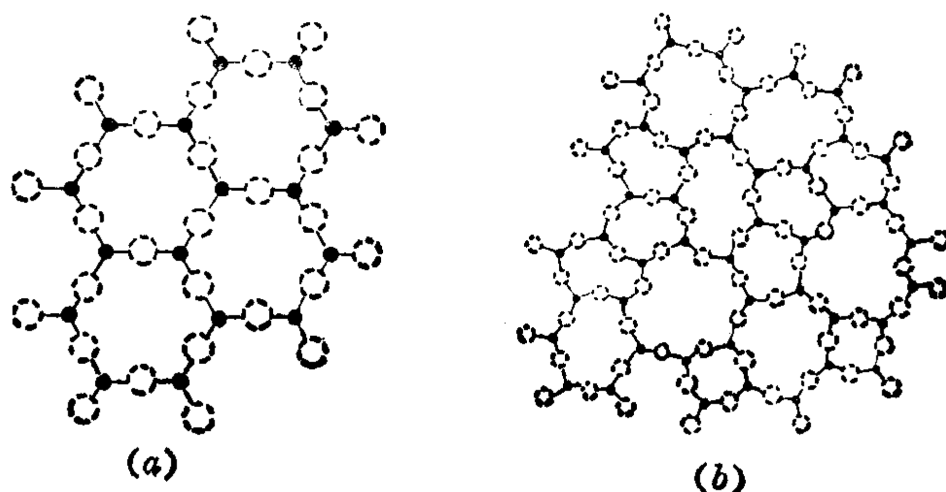


图 1-36 二维示意图
(a) 规则网络
(b) 无规网络

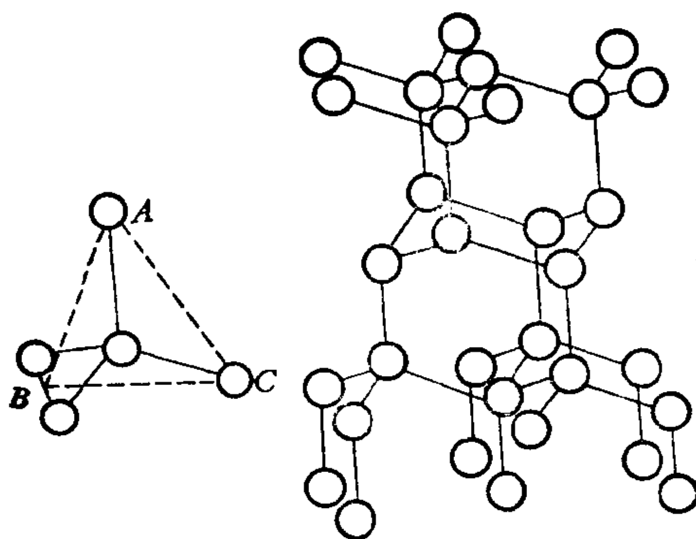


图 1-37 金刚石晶格的四面体单元及其网络

把这个网络看清楚，做平面投影图，投影面取为图 1-37 中所示的 ABC 面，它是对称平分正四面体的(110) 面，投影图画在图 1-38 中. 可以看出金刚石结构是由一系列六原子环组成. 非晶硅材料

中每个硅原子周围也是有四个近邻原子，形成四面体结构，只是键长和键角的数值有一定的无规起伏．非晶硅的结构就是由这些四面体单元构成的无规网络，其中不仅有六原子环，还有五原子环、七原子环……．所谓短程序包含：(1) 近邻原子的数目和种类；(2) 近邻原子之间的距离(键长)；(3) 近邻原子配置的几何方位(键角)．非晶硅结构基本上保留了晶体硅的短程序．因此，非晶态材料的基本特点是失去了长程序、保留短程序．应该强调指出短程序并不能完全地、唯一地确定非晶态材料的结构，要确定非晶态材料的结构还需要知道原子连结中的拓扑规律，例如上面提

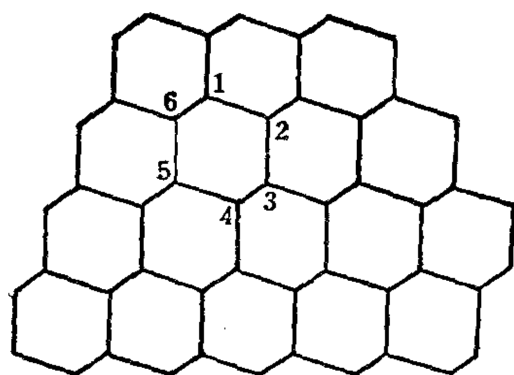


图 1-38 金刚石结构中的六原子环

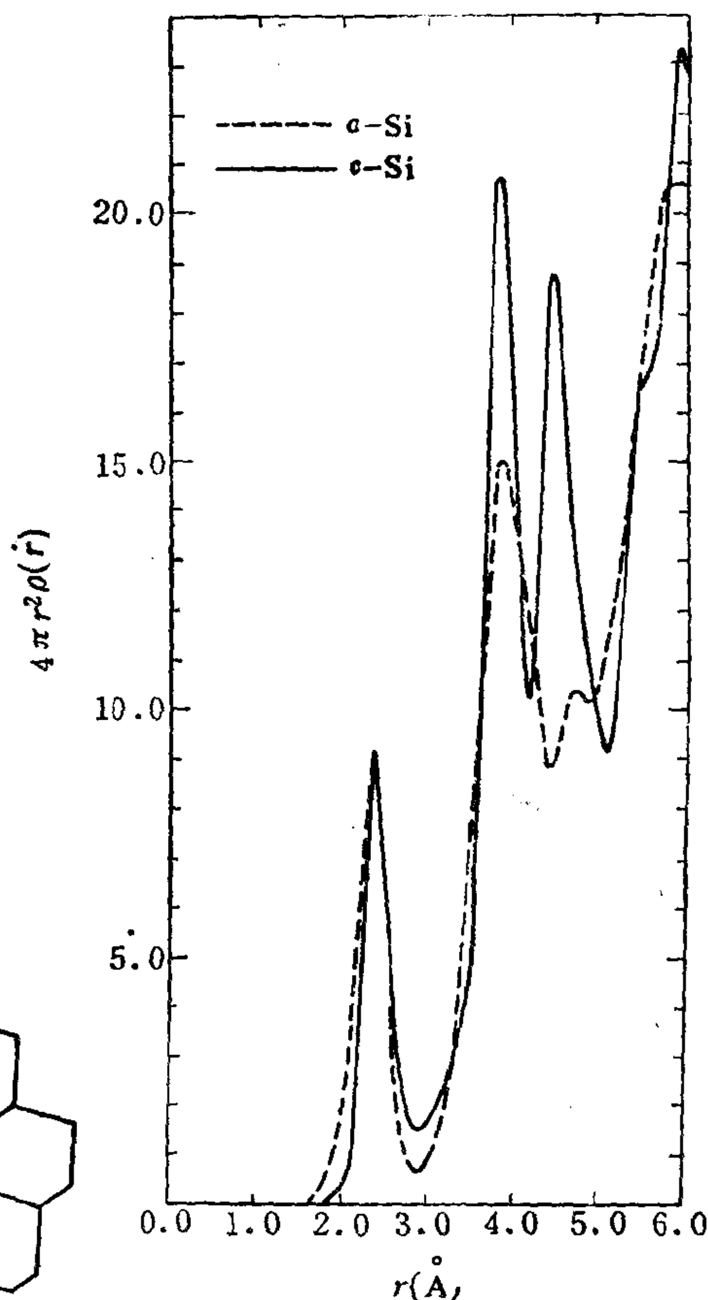


图 1-39 非晶硅和晶体硅的径向分布函数

到的各种原子环的概率分布.

用X射线、电子和中子衍射的方法测定非晶态材料的径向分布函数(简写为RDF) 是研究非晶态材料结构的基本实验方法. 所谓径向分布函数是:以原子为球心, 半径在 r 到 $r+dr$ 球壳内的平均原子数, 用

$$J(r)=4\pi r^2\rho(r)dr$$

表示, $\rho(r)$ 代表距原子半径为 r 的球面上的原子密度, 在非晶态材料中它是一个平均值,则 $J(r)$ 即为径向分布函数. 图 1-39 中给出了用电子衍射法求得的非晶硅和晶体硅径向分布函数的实验结果. 可以看出无论是非晶态和晶态Si,在 $r=2.35$Å 处有第一个峰,峰下的积分面积为 4, 表明它们都有四个最近邻. 在 $r=3.86$Å 处有第二个峰,晶体硅峰下的积分面积为 12,表明它们有十二个次近邻,非晶硅第二峰下的面积约为11.6,与晶体硅基本一致,但是非晶态和晶态硅第二个峰的形状, 峰高和峰宽已经有了差别, 这被认为是非晶硅中键角的无规分布造成的. 非晶硅的径向分布函数不存在第三个峰, 表明在这样一个距离的尺度非晶硅的结构与金刚石结构有了明显的差别. 径向分布函数是对所有原子统计平均的结果,并不能给出非晶态原子分布的全貌,在统计平均过程中失去了不少结构信息,因此是有局限的.但是由于非晶态结构的复杂性, 目前尚且没有什么更好的实验方法. 目前提出了一些非晶态硅结构的具体模型, 这些模型都必须经得起径向分布函数实验结果的检验.

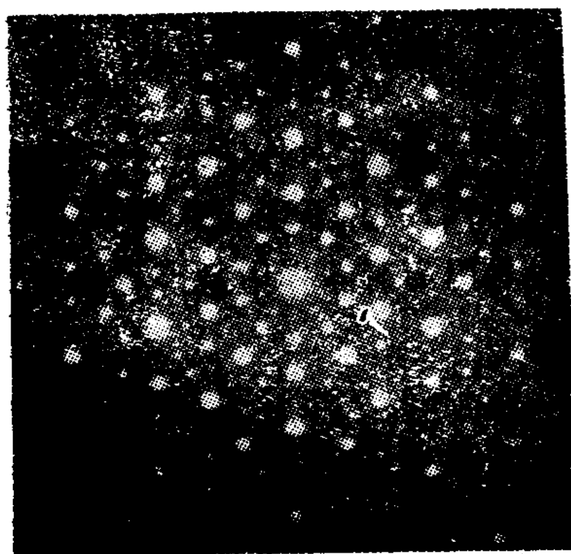
§ 1-10 准 晶 态

人们经常利用X射线衍射、中子衍射和电子衍射来研究晶体的结构. 由于晶体中原子是周期性排列的, 决定了晶体可以做为波的衍射光栅. 当X射线、中子束流或电子束流相应的波长与晶格常数可以相比,或小于晶格常数时,波与晶体中原子相互作用的

结果就产生衍射，衍射图样是一组组清晰的斑点，斑点的图样显示出晶体的对称性．例如，如果晶体具有平行于射线束的四重对称轴，则衍射图样也将显示四重对称性．对于非晶态材料，由于原子排列是长程无序的，衍射图样呈现为弥散的环，没有表征晶态的斑点．因此，有时也利用衍射图样中是否有清晰的斑点来判断材料是晶态还是非晶态．

1984 年 Shechtman 等人报导了在用快速冷却方法制备的 AlMn 合金中的电子衍射图中，发现了具有五重对称的斑点分布，斑点的明锐程度不亚于晶体情况，如图 1-40．但是在§ 1-6 节中已经证明了在晶体中是不可能存在有五重对称轴．这一矛盾使人们想到固体材料除了晶态和非晶态以外，还有一种介于晶态和非晶态之间的新的状态，称之为准晶态．

准晶态的概念是受 1974 年Penrose 提出的数学游戏的启发而引入的．我们知道，正五边形是不能重复排列充满一个平面而不留空隙的．但是 Penrose 发现用图 1-41 所示的两种四边形，可以布满空间而不留空隙，在图1-42中给出了一个拼接的例子，可以发现其中五次对称的图形比比皆是，但是它们的分布不具有周期性．（利用图 1-41 中的两种四边形，可以拼接出无数种具有五次对称的几何图案）．仔细分析图 1-41 中的两个四边形，(*b*) 图四个角为 36°，72°，36°，216°（称为“箭”）；(*a*) 图四个角为 72°、72°、144°、72°（称为“风筝”）．在图 1-43 中把两个四边形拼接在一起，发现两个四边形的边长有二种取值，图中分别用1和τ标出，两种边长之比 $\tau=\dfrac{1+\sqrt{5}}{2}=1.61803398\cdots$，恰好是著名的黄金分割无理数．这两种四边形拼接的平面图形，虽然不具有周期性，但也呈现出某种长程序，表现为图中所有线段之间的夹角都是 $2\pi/5$ 及其整倍数；沿平面五个对称轴的方向，（如图 1-42 中标出的 I、II、



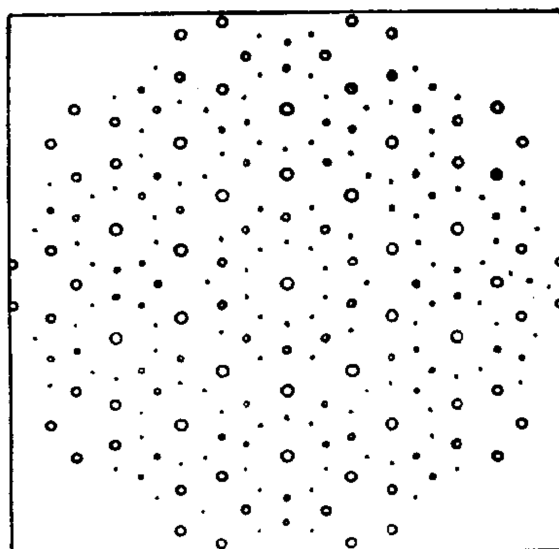


图 1-40　AlMn合金的电子衍射图

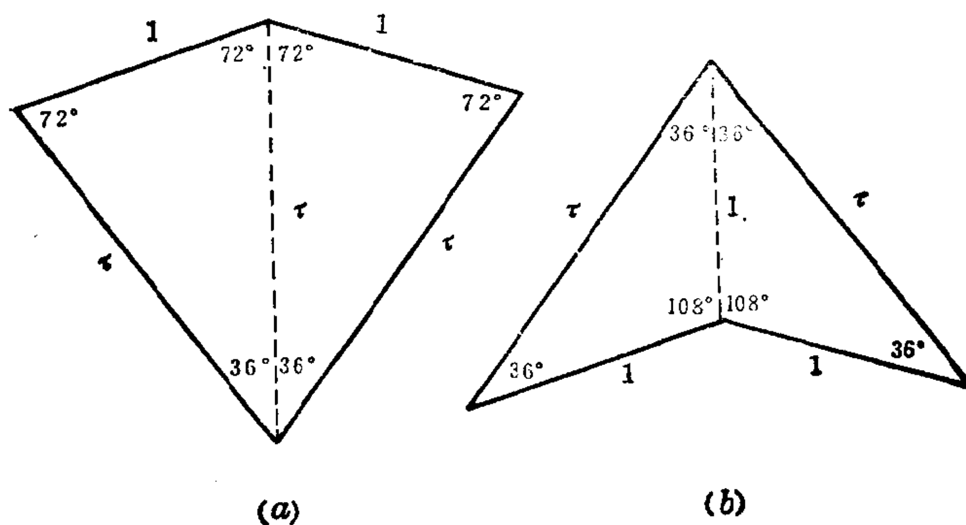


图 1-41　“箭”和“风筝”四边形

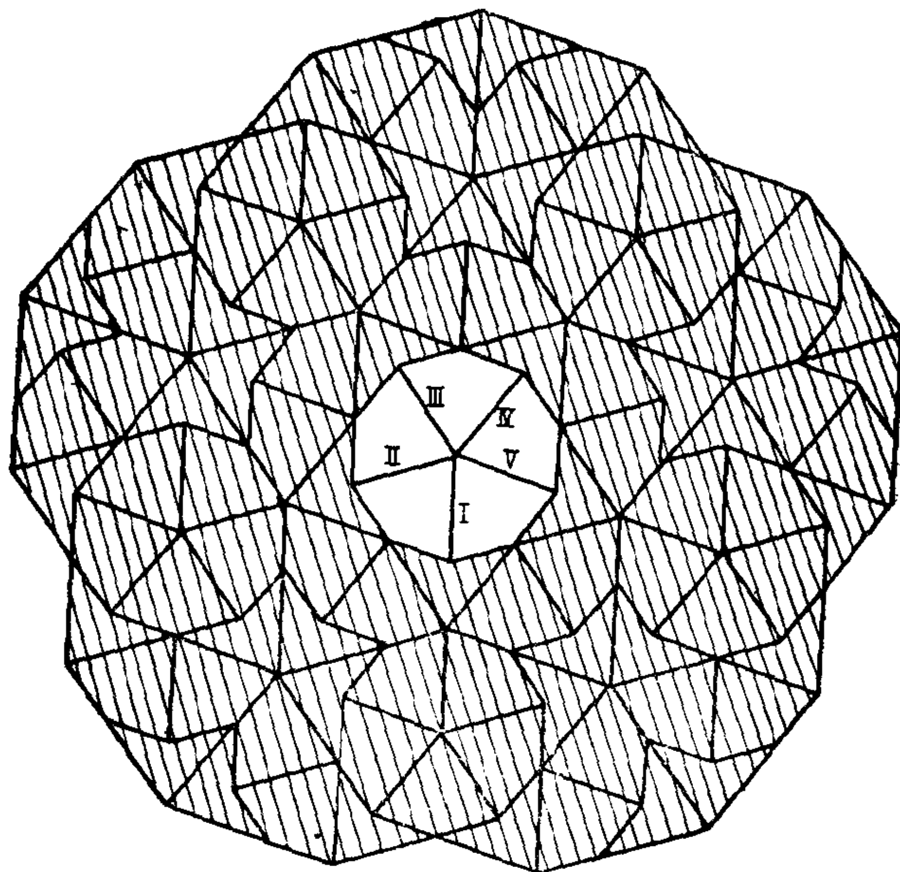


图 1-42 Penrose 拚接图案

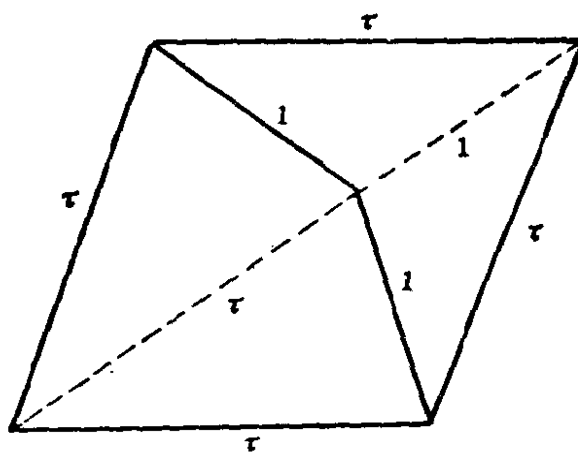


图 1-43 "箭"和"风筝"四边形中的两种特征长度

III、IV、V）线段的长度只有两种1和τ. 1981年 Marckay把Penrose的想法推广应用到三维.

基于Penrose拼接图案，Steinhardt和Levine引入准晶态的概念. 准晶态结构的特点是：具有长程的取向序而没有长程的平移对称序(周期性)；取向序具有晶体周期性所不能容许的点群对称性；沿取向序对称轴的方向具有准周期性，由两个或两个以上不可公度的特征长度(所谓不可公度是线段的比值为无理数，或者说二者不存在公倍数)按着特定的序列方式排列. 图1-42中的拼接图案，显然满足这些要求，它具有五次对称的取向序，而没有平移对称性；沿平面内对称轴的方向，有两个不可公度的特征线段1和τ，这两个线段非周期地但是以某种确定的规律排列. Steinhardt等人认为由Shechtman等人急冷方法制备的AlMn合金是具有正二十面体取向序的准晶态，由此计算出来的衍射图样，无论是衍射斑点的位置还是强度都与实验结果符合得很好.

第二章　固体的结合

本章将阐明原子是依靠怎样的相互作用结合成为固体的．一般固体的结合可以概括为离子性结合、共价结合、金属性结合和范德瓦尔结合四种基本形式．实际固体的结合是以这四种基本形式为基础，可以具有复杂的性质．不仅一个固体材料可以兼有几种结合形式，而且，由于不同结合形式之间存在着一定的联系，实际固体的结合可以具有两种结合之间的过渡性质．固体结合的基本形式与固体材料的结构和物理、化学性质都有密切的联系，因此固体的结合是研究固体材料性质的重要基础．

§2-1　离子性结合

靠这种形式结合的晶体称为离子晶体或极性晶体．最典型的离子晶体就是碱金属元素 Li、Na、K、Rb、Cs 和卤族元素 F、Cl、Br、I 之间形成的化合物．

这种结合的基本特点是以离子而不是以原子为结合的单位，例如，NaCl 晶体是以 Na^+ 和 Cl^- 为单元结合成的晶体．他们的结合就是靠离子之间的库仑吸引作用．虽然，具有相同电性的离子之间存在着排斥作用，但由于在离子晶体的典型晶格（如 NaCl 晶格、CsCl 晶格）中，正、负离子相间排列，使每一种离子以异号的离子为近邻，因此，库仑作用的总的效果是吸引性的．

典型的离子晶体如 NaCl，正、负离子的电子都具有满壳层的结构，库仑作用使离子聚合起来，但当两个满壳层的离子相互接近到它们的电子云发生显著重叠时，就会产生强烈的排斥作用．这种排斥力的产生可以追溯到泡利原理．例如，根据托马斯-费

米统计方法，电子云的动能正比于（电子云密度）$^{2/3}$，相邻离子接近时发生电子云重叠使电子云密度增加，从而使动能增加，表现为强烈的排斥作用。实际的离子晶体便是在邻近离子间的排斥作用增强到和库仑吸引作用相抵时而达到平衡.

离子性结合要求正、负离子相间排列，因此，在晶格结构上有明显的反映. NaCl 和 CsCl 结构便是两种最简单和常见的离子晶体结构.

离子晶体结合的性质比较简单，在近代微观理论发展初期，计算离子晶体的结合能获得很好的结果，对于验证理论起了重要作用，所用的方法和概念在处理许多问题中还常遇到，下面做一些简单介绍.

为了具体起见，我们以 NaCl 晶体为例. 由于 Na^+、Cl^- 都是满壳层的结构，具有球对称，考虑库仑作用时，可以看做点电荷. 先考虑一个正离子的平均库仑能. 如果令 r 表示相邻离子的距离，这个能量可以表示为

$$\frac{1}{2}\sum_{n_1n_2n_3}{}' \frac{q^2(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{4\pi\varepsilon_0(n_1^2r^2+n_2^2r^2+n_3^2r^2)^{1/2}} \tag{2-1}$$

因为，如果以所考虑的正离子为原点，$(n_1^2r^2+n_2^2r^2+n_3^2r^2)^{1/2}$ 可以表示其它各离子所占格点的距离. 同时，很容易验证，凡负离子格点：

$$n_1+n_2+n_3=\text{奇数};$$

正离子格点：

$$n_1+n_2+n_3=\text{偶数}.$$

这样，式(2-1)中 $(-1)^{n_1+n_2+n_3}$ 正好照顾到正负离子电荷的差别. 由于离子间的库仑作用为两个离子所共有，因此式子前面有因子 1/2. 计算负离子库仑能的方法是完全相似的，只需要把正离子的结果(2-1)式中的电荷 q 改变符号就可以得到. 由于改变 q 的符号不影响上式，得到一对离子的能量，或一个原胞的能量恰为上述

$$\alpha = -\sum{}' \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{(n_1^2+n_2^2+n_3^2)^{1/2}}$$

的 2 倍：

$$\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\sum_{n_1n_2n_3}{}' \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{(n_1^2+n_2^2+n_3^2)^{1/2}} = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{2-2}$$

其中和式为一无量纲的纯数值，完全决定于晶体结构；它是一个负值，因此写为$-\alpha$，α 称为马德隆常数．如果具体把加式写出来，就会发现，它既有正项，又有负项，如果逐项相加，并不能得到收敛的结果．为此，马德隆特别发展了有效的数学方法来计算 α 的值．下面给出几种常见的离子晶格的马德隆常数：

NaCl	CsCl	ZnS
1.748	1.763	1.638

如前面所讲，当邻近离子的电子云有显著重叠时，就出现陡峻上升的排斥作用，称为重叠排斥能，往往唯象地用下列形式的势能函数来概括：

$$be^{-r/r_0} \text{ 或 } \frac{b}{r^n} \tag{2-3}$$

上面两种形式都是实际中常采用的，一般认为前一种形式能更为精确地描述排斥力随 r 减小而陡峻上升的特点，但后一形式在较粗略的分析中，有更为简单的优点．在下面将采用后一种形式．

在 NaCl 晶格中，可以近似地只考虑近邻间的排斥作用．由于正负离子情况完全相似，每个离子有 6 个相距 r 的离子，所以每个原胞（即每对离子）的平均排斥能为

$$6\,\frac{b}{r^n} \tag{2-4}$$

设晶体包含 N 个原胞，综合考虑到库仑吸引能和重叠排斥能，系统的内能可以写成

$$U = N\left[-\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{6b}{r^n}\right] = N\left[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}\right] \tag{2-5}$$

其中为简便起见，引入了

$$A = \alpha q^2/4\pi\varepsilon_0, B = 6b \tag{2-6}$$

此外，由于 NaCl 每个原胞体积为 $2r^3$，故

$$V = 2Nr^3 \tag{2-7}$$

原子能结合为晶体的根本原因，在于原子结合起来后整个系统具有更低的能量. 设想把分散的原子(离子或分子)结合成为晶体，在这个过程中，将有一定的能量 W 释放出来，称为结合能. 如果以分散的原子作为计量内能的标准，则 $-W$ 就是结合成晶体后系统的内能，显然，内能与晶体的体积有关. 譬如，我们设想把原子按一定的晶格结构排列起来，开始原子相距很远，然后，逐渐缩短距离，亦即逐渐减小体积，系统的内能逐渐下降，体积紧缩到一定程度后，排斥的作用转变为主要的，这时内能将转为上升，所以一般晶体内能作为体积的函数应具有图 2-1 的形式.

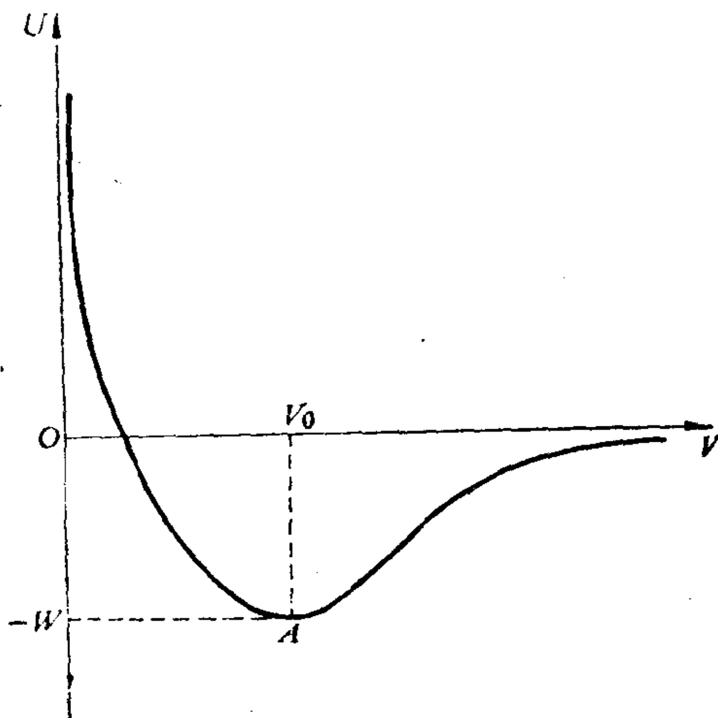


图 2-1 内能函数

实际来实现这种体积变化当然要依靠外施的压力(或张力) p. 根据功能原理（我们不考虑热学效应，严格讲，相当于 0 K 的情

形)，外界作功 $p(-dV)$ 等于内能的增加 dU. 则

$$p=-\frac{dU}{dV} \tag{2-8}$$

在一般情况下，晶体受到的仅是大气压力 p_0，由上述关系有：

$$-\frac{dU}{dV}=p_0\approx 0 \tag{2-9}$$

这个关系确定了平衡晶体的体积. 由于数量级为大气压的压力对一般固体体积的影响很小，因此，p_0 可以近似看作 0. 这种平衡晶格的情况，显然对应于图 2-1 中的 A 点，亦即系统内能的极小. 因此，如果已知内能函数 $U(V)$ 就可以通过极值的条件确定平衡晶体的体积或晶格常数.

由结合能的定义及图 2-1 容易看出结合能 $W=-U(V_0)$.

弹性模量也完全由内能函数所决定，体变模量显然可以一般地写为

$$K=\frac{dp}{-\frac{dV}{V}} \tag{2-10}$$

其中 dp 为应力，$-dV/V$ 为相对体积变化. 代入式(2-9)，对于平衡晶体就得到

$$K=\left(V\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V_0} \tag{2-11}$$

根据离子晶体的内能表达式(2-5)及平衡条件(2-9)，可得

$$\frac{A}{r_0^2}-\frac{nB}{r_0^{n+1}}=0 \text{ 或 } \frac{B}{A}=\frac{1}{n}r_0^{n-1} \tag{2-12}$$

其中 r_0 表示平衡时的近邻距离.

根据平衡条件可以对体变模量进行化简如下. 首先将(2-5)和(2-7)式代入(2-11)式得

$$K=\frac{r_0^3}{2}\left[\frac{d}{dr^3}\left(\frac{d}{dr^3}\right)\left(-\frac{A}{r}+\frac{B}{r^n}\right)\right]_{r=r_0}$$

$$=\frac{r_0}{18}\frac{d}{dr}\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(-\frac{A}{r}+\frac{B}{r^n}\right)\right]_{r=r_0}$$

$$=\frac{r_0}{18}\left(\frac{d}{dr}\frac{1}{r^2}\right)_{r_0}\frac{d}{dr}\left(-\frac{A}{r}+\frac{B}{r^n}\right)_{r=r_0}$$

$$+\frac{1}{18r_0}\frac{d^2}{dr^2}\left(-\frac{A}{r}+\frac{B}{r^n}\right)_{r=r_0} \tag{2-13}$$

前一项由于平衡条件(2-12)而等于0，后一项求微商后利用平衡条件化简，得

$$K=\frac{1}{18\,r_0}\left\{-\frac{2A}{r_0^3}+\frac{n(n+1)B}{r_0^{n+2}}\right\}$$

$$=\frac{(n-1)\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0\times 18r_0^4} \tag{2-14}$$

根据实验测定了晶格常数和体变模量，就可以由上式确定排斥力中的参数 n. 另外，利用平衡条件(2-12)，由(2-5)可以把结合能写成

$$W=-U(r_0)=\frac{NA}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right)=\frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right)$$

因此，根据已确定的 n 可以计算结合能. 下面给出几种典型的 NaCl 型晶体的体变模量和 r_0 的实验值（外插到静止平衡的晶格），以及按上述方法计算所得的 n 和结合能的数值.

以上所决定的 n 的数值很大（和1相比），表明排斥力随距离变化很陡峻的特点. 从 K 的公式可以看到体变模量中，主要贡献来自排斥力，而且 n 愈大则 K 愈大，换句话说，弹性的强弱主要决定于排斥力变化的陡峻程度，从结合能的公式可以看到，这里主要贡献来自库仑能，排斥能只占库仑能的 $1/n$. 表2-1给出的结合能的理论值与实验值相符很好，同时给出了库仑能，可以看出把离子晶体看成由正负离子为单元，主要靠它们的库仑作用而结合的概念也是切合实际的.

表 2-1 典型离子晶体的结合能、晶格常数和体变模量

	r(Å)	K(10^{10}帕斯卡)	$u_{实验}$(10^{-18}焦尔/每对离子)	$u_{理论}$	$u_{库仑}$	n
NaCl	2.82	2.40	−1.27	−1.25	−1.43	7.77
NaBr	2.99	1.99	−1.21	−1.18	−1.35	8.09
KCl	3.15	1.75	−1.15	−1.13	−1.28	8.69
KBr	3.30	1.48	−1.10	−1.08	−1.22	8.85
RbCl	3.29	1.56	−1.11	−1.10	−1.23	9.13
RbBr	3.43	1.30	−1.06	−1.05	−1.18	9.00

〔注〕 (1) u 为每对离子的能量，结合能为$\frac{N}{2}|u|$，N为每摩尔的离子数.

(2) 数据来源：Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rhinehart and Winston Inc., New York(1976) 408.

§ 2-2 共价结合

共价结合的晶体称为共价晶体或同极晶体.

共价结合是靠两个原子各贡献一个电子，形成所谓的共价键. 氢分子是靠共价键结合的典型例子. 实际上，共价键的现代理论正是由氢分子的量子理论开始的. 我们知道，根据量子理论，两个氢原子各有一个电子在 1 s 轨道上，两个原子结合在一起时，可以形成所谓成键态和反键态. 设想有原子 A 和原子 B，它们表示互为近邻的一对原子. 当它们是自由原子时，各有一个价电子，归一化的波函数分别用 φ_A、φ_B 表示，即

$$H_A\varphi_A=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_A\right)\varphi_A=\varepsilon_A\varphi_A \tag{2-15}$$

和

$$H_B\varphi_B=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V_B\right)\varphi_B=\varepsilon_B\varphi_B \tag{2-16}$$

其中 V_A、V_B 为作用在电子的库仑势. 当两个原子相互靠近，波函数交叠，形成共价键，这时每个电子均为 A 原子和 B 原子共有，

哈密顿量为

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2+V_{A1}+V_{A2}+V_{B1}+V_{B2}+V_{12} \tag{2-17}$$

其中下脚标 1,2 分别表示两个电子;由(2-17)式表示的哈密顿量,其波动方程 $H\psi=E\psi$ 的求解是比较困难的. 我们可以用所谓分子轨道法简化波动方程, 忽略电子与电子之间的相互作用 V_{12},(2-17)式可以分解为两部份,每部分只与一个电子的坐标有关,波函数 $\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\psi_1(\boldsymbol{r})\psi_2(\boldsymbol{r})$而有

$$H_i\psi_i=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+V_{Ai}+V_{Bi}\right)\psi_i=\varepsilon_i\psi_i,\ i=1,2 \tag{2-18}$$

这是单电子波动方程,它的解称为分子轨道. 分子轨道的波函数可以选原子波函数的线性组合. 若设想原子 A 和原子 B 是同一种原子, 由(2-15)和(2-16)决定的原子能级 $\varepsilon_A=\varepsilon_B=\varepsilon_0$ 由于两个原子是完全等价的, 可以想见分子轨道波函数应有如下形式:

$$\psi_+=C_+(\varphi_A+\varphi_B) \tag{2-19}$$

$$\psi_-=C_-(\varphi_A-\varphi_B) \tag{2-20}$$

C_+、C_- 为归一化系数, 通常称 ψ_+ 为成键态, ψ_- 为反键态. 如图 2-2中所示, 对于成键态电子云密集在二个原子核之间, 而对于反键态两原子核之间的电子云密度减小.

进一步可以写出两种分子轨道之间能量的差别:

$$\varepsilon^+=\frac{\int\psi_+^*H\psi_+d\boldsymbol{r}}{\int\psi_+^*\psi_+d\boldsymbol{r}}=2C_+^2(H_{aa}+H_{ab}) \tag{2-21}$$

$$\varepsilon^-=\frac{\int\psi_-^*H\psi_-d\boldsymbol{r}}{\int\psi_-^*\psi_-d\boldsymbol{r}}=2C_-^2(H_{aa}-H_{ab}) \tag{2-22}$$

其中

$$H_{aa}=\int\varphi_A^*H\varphi_A d\boldsymbol{r}=\int\varphi_B^*H\varphi_B d\boldsymbol{r}\approx\varepsilon_0 \tag{2-23}$$

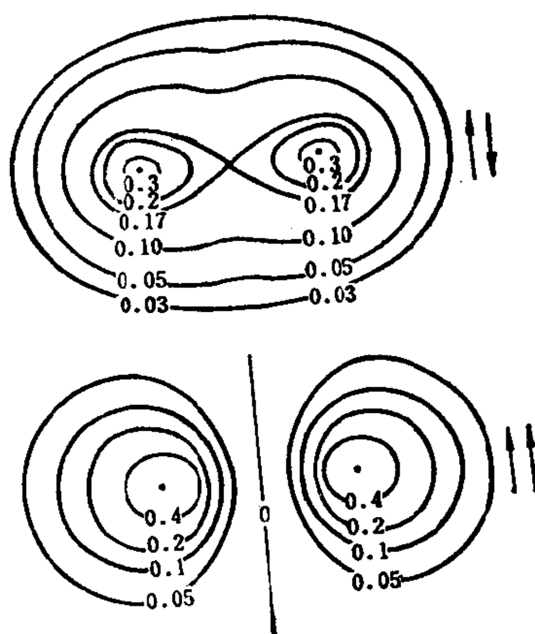


图 2-2 H_2 分子中电子云的等密度线图

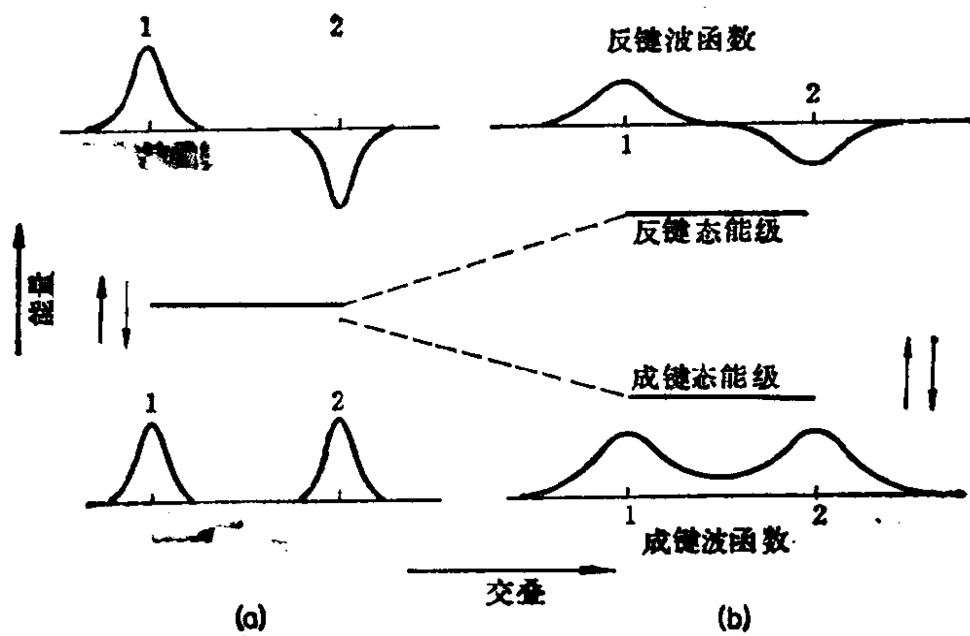


图 2-3 成键态和反键态

$$H_{ab}=\int\varphi_A^* H\varphi_B d\boldsymbol{r}=\int\varphi_B^* H\varphi_A d\boldsymbol{r}<0 \qquad (2\text{-}24)$$

正是由于 $H_{ab}<0$(因为它表示的是负电子云与正原子核之间的库仑相互作用),使得成键态能量相对于原子能级 ε_0 降低了. 其物理原因是由于成键态中电子云密集在两个原子核之间同时受两个原子核的库仑吸引作用的结果. 与此同时,反键态的能量升高了,如图 2-3 所示.

由于成键态上可以填充正、反自旋的两个电子,所以若原子 A 和原子 B 的,φ_A 和 φ_B 态上各只有一个电子时,两个电子可以同时填充在成键态上,自旋取相反方向,使体系能量下降,这就意味着有相互吸引的作用. 这样一对为两个原子所共有的自旋相反配对的电子结构称为共价键.

共价结合有两个基本特征:饱和性和方向性.

"饱和性"是指一个原子只能形成一定数目的共价键,因此,依靠共价键只能和一定数目的其它原子相结合. 共价键只能由未配对的电子形成,可以用氢原子和氦原子的对比来说明,氢原子在1s 轨道上只有一个电子,自旋可以取任意方向,这样的电子称为未配对的电子,而在氦原子中,1s 轨道上有两个电子,根据泡利原理,它们必须具有相反的自旋,这样自旋已经"配对"的电子便不能形成共价键. 根据这个原则,价电子壳层如果不到半满,所有的电子都可以是不配对的,因此,能形成共价键的数目与价电子数相等;当价电子壳层超过半满时,由于泡利原理,部分电子必须自旋相反配对,所以能形成的共价键数目少于价电子的数目. 下面我们将看到,IV 族至 VII 族的元素依靠共价键结合,共价键的数目符合所谓 8-N定则,N 指价电子数目. 这是由于它们的价电子壳层是由一个 ns 轨道和 3 个 np 轨道组成,考虑到两种自旋,共包含 8 个量子态,价电子壳层为半满或超过半满时,未配对的电子数实际上决定于未填充的量子态,因此等于 8-N.

“方向性”是指原子只在特定的方向上形成共价键．根据共价键的量子理论，共价键的强弱决定于形成共价键的两个电子轨道相互交叠的程度（由式（2-24）可知，H_{ab} 是重叠积分，只是在 φ_A，φ_B 均不为零的区域，对积分才有贡献，因此，一个原子是在价电子波函数最大的方向上形成共价键．例如，p 态的价电子云具有哑铃的形状，因此，便是在对称轴的方向上形成共价键．

由于共价键的方向性，原子在形成共价键时，可以发生“轨道杂化”．下面用一个重要的特例来说明“轨道杂化”的涵义．

碳原子有 6 个电子，在基态 4 个电子填充了 $1s$ 和 $2s$ 轨道（每个轨道有正反自旋的一对电子），剩下两个电子在 $2p$ 壳层．在这种情况下只有两个 $2p$ 电子是未配对的，但是在金刚石中，每个碳原子与 4 个近邻原子以共价键结合．这种情况实际表明，金刚石中的共价键不是以上述碳原子的基态为基础的，而是由下列 $2s$ 和 $2p$ 波函数组成的新的电子状态组成的：

$$\psi_{h_1}=\frac{1}{2}(\varphi_{2s}+\varphi_{2p_x}+\varphi_{2p_y}+\varphi_{2p_z})$$

$$\psi_{h_2}=\frac{1}{2}(\varphi_{2s}+\varphi_{2p_x}-\varphi_{2p_y}-\varphi_{2p_z})$$

$$\psi_{h_3}=\frac{1}{2}(\varphi_{2s}-\varphi_{2p_x}+\varphi_{2p_y}-\varphi_{2p_z})$$

$$\psi_{h_4}=\frac{1}{2}(\varphi_{2s}-\varphi_{2p_x}-\varphi_{2p_y}+\varphi_{2p_z})$$

（2-25）

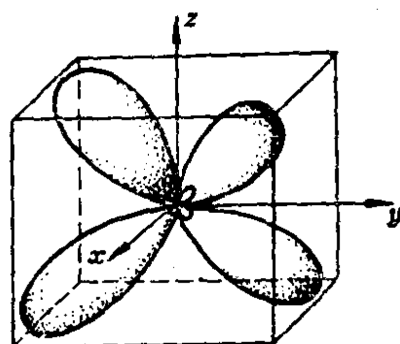


图 2-4　碳原子的杂化轨道

如图 2-4 所示．这些“杂化轨道”的特点是它们的电子云分别集中在四面体的 4 个顶角方向．原来在 $2s$ 和 $2p$ 轨道上的 4 个电子，分别处于 ψ_{h_1}，ψ_{h_2}，ψ_{h_3}，ψ_{h_4} 杂化轨道上，都成为未配对电子，可以在四面体顶角方向形成 4 个共价键，这正是金刚石中碳原子共价结合的情形．当然，电子处在杂化轨道[（2-25）式]上，能量比碳原子基态提高了，换一句话说杂化轨道需要一定的能量．但是经过

杂化以后，成键的数目增多了，而且由于电子云更加密集在四面体顶角方向上，使得成键能力更强了，形成共价键时能量的下降足以补偿轨道杂化的能量.

如果 A 原子和 B 原子为不同种原子，这时公式(2-5)和(2-6)中的 V_A 与 V_B 不同，$\varepsilon_A \neq \varepsilon_B$.（设 ε_A 大于 ε_B，即 B 原子为阳离子）仍采用分子轨道法，约化为单电子方程(2-18). 选取分子轨道波函数为原子轨道的线性组合.

$$\psi = c[\varphi_A + \lambda\varphi_B]$$

λ 表示不同原子波函数组合成分子轨道波函数时的权重因子，在 A、B 为不同原子时，$|\lambda| \neq 1$. 代入方程(2-18)

$$H\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_A + V_B\right]c[\varphi_A + \lambda\varphi_B)]$$

$$= \varepsilon \times c[\varphi_A + \lambda\varphi_B]$$

两边分别乘以 φ_A^* 和 φ_B^* 后积分，有

$$\begin{cases}[H_{aa} - \varepsilon] + \lambda H_{ab} = 0 & (2\text{-}26) \\ H_{ba} + \lambda[H_{bb} - \varepsilon] = 0 & (2\text{-}27)\end{cases}$$

我们利用了 $\int \varphi_A^* \varphi_B dr = \int \varphi_B^* \varphi_A dr = 0$. 与(2-23)和(2-24)相类似有

$$H_{aa} = \int \varphi_A^* H \varphi_A dr \approx \varepsilon_A$$

$$H_{bb} = \int \varphi_B^* H \varphi_B dr \approx \varepsilon_B$$

$$H_{ab} = \int \varphi_A^* H \varphi_B dr = \int \varphi_B^* H \varphi_A dr < 0.$$

若引入

$$V_3 = \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_A}{2} \qquad (2\text{-}28)$$

$$H_{ab} = -V_2. \qquad (2\text{-}29)$$

则方程(2-26)和(2-27)可以改写为

$$\begin{cases}\left(\dfrac{\varepsilon_A+\varepsilon_B}{2}-V_3-\varepsilon\right)-\lambda V_2=0 & (2\text{-}30)\\ -V_2+\lambda\left(\dfrac{\varepsilon_A+\varepsilon_B}{2}+V_3-\varepsilon\right)=0 & (2\text{-}31)\end{cases}$$

由

$$\begin{vmatrix}\dfrac{\varepsilon_A+\varepsilon_B}{2}-V_3-\varepsilon, & -V_2\\ -V_2, & \dfrac{\varepsilon_A+\varepsilon_B}{2}+V_3-\varepsilon\end{vmatrix}=0$$

可得:

$$\varepsilon^+=\frac{\varepsilon_A+\varepsilon_B}{2}-\sqrt{V_2^2+V_3^2} \tag{2-32}$$

$$\varepsilon^-=\frac{\varepsilon_A+\varepsilon_B}{2}+\sqrt{V_2^2+V_3^2} \tag{2-33}$$

相应的

$$\lambda^+=\frac{\sqrt{V_2^2+V_3^2}-V_3}{V_2} \tag{2-34}$$

$$\lambda^-=-\frac{\sqrt{V_2^2+V_3^2}+V_3}{V_2} \tag{2-35}$$

其中 ε^+、λ^+ 对应成键态 ε^-、λ^- 对应反键态、其能级变化如图 2-5 所示. 可以看出当 A、B 为异类原子时,所形成的共价键在两个原子之间是不均衡的.

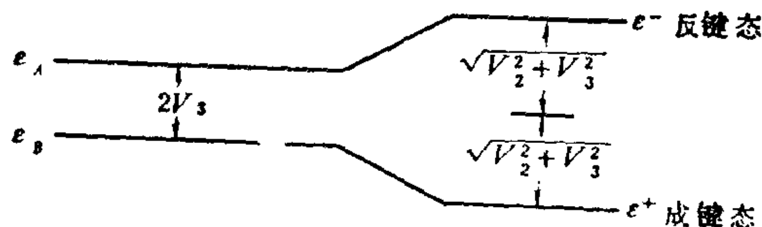


图 2-5 两个不同种原子的成键态和反键态

当 A 原子和 B 原子为异类原子时，所形成的共价键包含有离子键的成份，或者说这种情况下的结合是采取共价结合与离子结合之间的过渡形式．以 III-V 族化合物 GaAs 为例，它们的离子实分别为带 $+3q$ 和 $+5q$ 的离子 Ga^{3+}和As^{5+}，每一对Ga和 As 有 8 个价电子．若为完全的共价结合，共价键上的每对电子均分在两个近邻原子上，这意味着 Ga 原子有一个负电荷，As原子有一个正电荷：$Ga^{-1}As^{+1}$．若为完全的离子结合，这意味着 Ga 原子的 3 个价电子转移到 As 原子：$Gs^{3+}As^{-3}$．而实际情况是介于二者之间，通常引入有效离子电荷 q^*，(以电子电荷为单位)Ga 原子的 q^* 肯定介于-1 和 $+3$ 之间．可以用成键态波函数讨论有效离子电荷，波函数 $\psi=c(\varphi_A+\lambda\varphi_B)$ 意味着在 A 原子和 B 原子上电子的几率 P_A 和 P_B 分别为

$$P_A=\frac{1}{1+\lambda^2} \tag{2-36}$$

$$P_B=\frac{\lambda^2}{1+\lambda^2} \tag{2-37}$$

因此，对于 III 族原子(即B原子)的有效电荷为

$$q_B^*=\left(3-8\frac{\lambda^2}{1+\lambda^2}\right) \tag{2-38}$$

很容易验证，假设完全共价($\lambda=1$)，$q_B^*=-1$；完全离子($\lambda=0$)，$q_B^*=3$．同理，对于 V 族原子(即 A 原子)的有效离子电荷为

$$q_A^*=\left(5-8\frac{1}{1+\lambda^2}\right) \tag{2-39}$$

原则上，如果能求出λ的值就可以得到有效离子电荷的数值．也可以用实验来测定，表 2-2 中列出了一些实验的结果．

通常引入电离度(ionicity)来描述共价结合中离子性的成份．有三种不同标度电离度的方式．卡尔森(Coulson)定义电离度 f_i

$$f_i=\frac{p_A-p_B}{p_A+p_B}=\frac{1-\lambda^2}{1+\lambda^2} \tag{2-40}$$

表 2-2 等效离子电荷

晶体	$\lvert q^* \rvert$	晶体	$\lvert q^* \rvert$
BN	0.55	GaN	0.47
SiC	0.41	AlN	0.40
BP	0.10	BeO	0.62
AlP	0.28	ZnO	0.53
AlSb	0.19	ZnS	0.41
GaP	0.24	ZnSe	0.34
GaAs	0.20	ZnTe	0.27
GaSb	0.15	CdS	0.40
InP	0.27	CdSe	0.41
InAs	0.22	CdTe	0.34
InSb	0.21	CuCl	0.27

数据摘自：J.C.Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, p 85. Academic press. New York and London(1973).

其中 p_A、p_B 分别表示电子在原子 A 和原子 B 上的几率(2-36)和(2-37). 显然，对于完全共价结合($\lambda=1$)，$f_i=0$；对于完全离子结合($\lambda=0$)，$f_i=1$. 当结合性质为部分离子，部分共价时，f_i 介于 0 与 1 之间，f_i 数值越大，表明离子性越强.

泡令(Pauling)根据原子的负电性定义了. 另一种电离度的标度方式

$$f_i=1-\exp[-(x_A-x_B)^2/4] \tag{2-41}$$

其中 x_A，x_B 分别表示原子 A 和原子 B 的负电性. 它的根据是电离度的大小依赖于 x_A 与 x_B 之差；当 x_A 与 x_B 之差很大时，f_i 应趋向于 1；而且 $A—B$ 键与 $B—A$ 键应有相同的电离度[因而应为 (x_A-x_B) 的偶次幂函数].

菲利蒲(Phillips)把成键态与反成键态之间的能量间隙 E_g 看成是共价结合成份的贡献 E_h 与离子结合成份的贡献 C 的总合，它们之间的关系为

$$E_g^2 = E_h^2 + C^2 \tag{2-42}$$

E_h 与 C 可以从光学系数的实验结果中分析得到. 菲利蒲定义电离度为

表 2-3

晶 体	E_h (eV)	C (eV)	E_g (eV)	f_i
C	13.5	0	13.5	0
Si	4.77	0	4.77	0
Ge	4.31	0	4.31	0
Sn	3.06	0	3.06	0
BAs	6.55	0.38	6.56	0.002
BP	7.44	0.68	7.47	0.006
BeTe	4.54	2.05	4.98	0.169
SiC	8.27	3.85	9.12	0.177
AlSb	3.53	2.07	4.14	0.250
BN	13.1	7.71	15.2	0.256
GaSb	3.55	2.10	4.12	0.261
BeSe	5.65	3.36	6.57	0.261
AlAs	4.38	2.67	5.14	0.274
BeS	6.31	3.99	7.47	0.286
AlP	4.72	3.14	5.67	0.307
GaAs	4.32	2.90	5.20	0.310
InSb	3.08	2.10	3.73	0.321
GaP	4.73	3.30	5.75	0.327
InAs	3.67	2.74	4.58	0.357
InP	3.93	3.34	5.16	0.421
AlN	8.17	7.30	11.0	0.449
GaN	7.64	7.64	10.8	0.500
MgTe	3.20	3.58	4.80	0.554
InN	5.93	6.78	8.99	0.578
BeO	11.5	13.9	18.0	0.602
ZnTe	3.59	4.48	5.74	0.609
ZnO	7.33	9.30	11.8	0.616
ZnS	4.82	6.20	7.85	0.623
ZnSe	4.29	5.60	7.05	0.630
HgTe	2.92	4.0	5.0	0.65
HgSe	3.43	5.0	6.1	0.68
CdS	3.97	5.90	7.11	0.685
CuI	3.66	5.50	6.61	0.692
CdSe	3.61	5.50	6.58	0.699
CdTe	3.08	4.90	5.79	0.717
CuBr	4.14	6.90	8.05	0.735
CuCl	4.83	8.30	9.60	0.746
CuF	8.73	15.8	18.1	0.766
AgI	3.09	5.70	6.48	0.770
MgS	3.71	7.10	8.01	0.786
MgSe	3.31	6.41	7.22	0.790
HgS	3.76	7.3	8.3	0.79

$$f_i=\frac{C^2}{E_h^2+C^2} \tag{2-43}$$

显然，f_i 也是介于 0 与 1 之间.（在我们上述的简化分析中，$E_h=2V_2$，$C=2V_3$；但是菲利蒲是从实验结果的分析中得到 E_h 和 C 的数值.）

电离度有不同的标度方式这是可以理解的，但是究竟哪一种方式更合理，这要看哪种标度方式能更好的反映出固体的性质随离子性变化的规律性. 固体的很多性质，如晶体结构、结合能、能

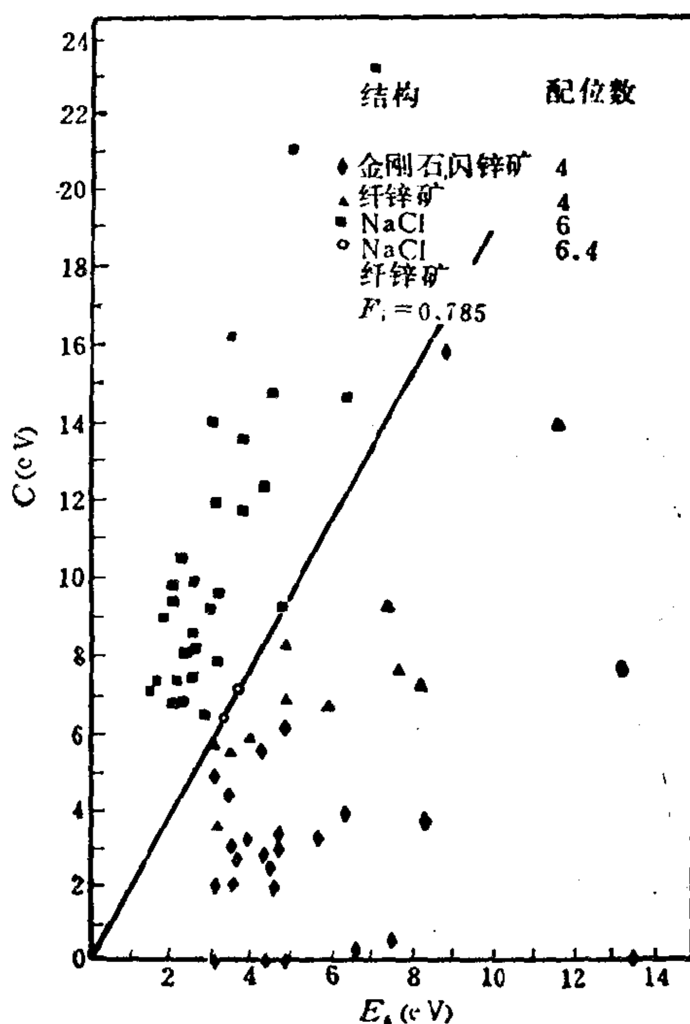


图 2-6 A^NB^{8-N}晶体的 E_h 和 C 值 $f_i=0.785$线把四配位和六配位晶体分开

数据摘自：J. C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors* p42, Academic press New York and London(1973).

带模型中的参数，都随电离度而变化．菲利蒲的标度方式对于四面体配置的半导体材料是特别适合的，例如，按照(2-43)的电离度定义，对六十多种 $A^{8-N}B^{N}$ 型的化合物的统计结果表明，当 $f_i>0.785$ 时，晶体取 6 配位（近邻为 6 个原子）的 NaCl 结构；当 $f_i<0.785$时，晶体取 4 配位的闪锌矿结构或纤锌矿结构如图 2-6 所示．下表 2-3 给出了按菲利蒲标度的电离度的数值．

共价结合的固体的结合能的计算远比离子晶体复杂的，近年来，Hobenberg, Kohn 和 Shan（沈吕九）发展了局域密度泛函理论，在这个理论基础上对各类半导体金属材料的结合能、晶格常数、体变模量做了计算与实验符合的相当好，成为近年来电子理论中的一项重要的成就．

表 2-4　共价晶体结合能的计算结果与实验的比较

（摘自：M.T.Yin and M. Cohen, *Phys. Rev.*, B 24, 6121 (1981).）

		晶格常数 (Å)	结合能 (eV/原子)	体变模量 10^{11}Pa
C	计算值	3.602	7.58	4.33
	实验值	3.567	7.37	4.43
	%误差	1%	3%	−2%
Si	计算值	5.451	4.67	0.98
	实验值	5.429	4.63	0.99
	%误差	0.4%	1%	−1%
Ge	计算值	5.655	4.02	0.73
	实验值	5.652	3.85	0.77
	%误差	0.2%	4%	−5%

§ 2-3　金属性结合

金属性结合的基本特点是电子的“共有化”，也就是说，在结合成晶体时，原来属于各原子的价电子不再束缚在原子上，而转变为在整个晶体内运动，它们的波函数遍及于整个晶体，金属的结合作

用在很大程度上是由于金属中价电子的动能与自由原子相比有所降低的原故．在晶体内部，一方面是由共有化电子形成的负电子云，另一方面是浸在这个负电子云中的带正电的各原子实．这种情况示意表示在图 2-7 中．这时，负电子云和正离子实之间存在库仑相互作用，显然体积愈小负电子云愈密集，库仑相互作用的库仑能愈低，表现了把原子聚合起来的作用．

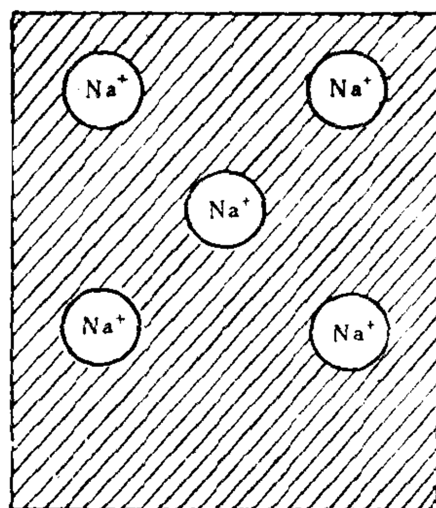


图 2-7　金属性结合示意图

晶体的平衡是依靠一定的排斥作用与以上库仑吸引作用相抵．排斥作用有两个来源：当体积缩小，共有化电子密度增加的同时，它们的动能将增加，就如前面已经指出，根据托马斯-费米统计方法，动能正比于(电子云密度)$^{2/3}$；另外，当原子实相互接近到它们电子云发生显著重叠时，也将和在离子晶体中一样，产生强烈的排斥作用．

我们所熟悉的金属的特性，如导电性、导热性、金属光泽，都是和共有化电子可以在整个晶体内自由运动相联系的．

金属性结合和前两种结合对比，还有一个重要的特点，就是对晶格中原子排列的具体形式没有特殊的要求，金属结合可以说首先是一种体积的效应，原子愈紧凑，库仑能就愈低．由于以上的原因，很多的金属元素采取面心立方或六角密排结构，它们都是排列最密集的晶体结构，配位数(近邻原子的数目)都是 12．体心立方也是一种比较普通的金属结构，也有较高的配位数8．

金属的一个很重要的特点是一般都具有很大的范性，可以经受相当大的范性形变，这是金属广泛用做机械材料的一个重要原因．以后，将会看到范性是和在晶体内部形成原子排列上的不规

则性相联系的．正是由于金属性结合对原子排列没有特殊的要求所以便比较容易造成排列的不规则性．

正如上一节所提到的，由于局域密度泛函理论的发展，对金属的结合性质进行了广泛的研究，理论计算的晶格常数、结合能和体变模量与实验结果相当一致．表 2-5 中给出了一组结果．在对较简单的金属取得成功之后，对含3 d 和4 d 电子的过渡金属也进行了广泛的研究．

表 2-5 典型金属的结合能、晶格常数和体变模量

材料	结合能（Ry/原子）		晶格常数（原子单位）		体变模量（10^{11}帕斯卡）	
	实验	理论	实验	理论	实验	理论
Li	0.122	0.121	6.60	6.40	0.132	0.148
Be	0.244	0.294	6.02	5.93	1.15	1.35
Na	0.083	0.081	7.98	7.69	0.085	0.090
Mg	0.112	0.121	8.46	8.42	0.369	0.405
Al	0.244	0.282	7.60	7.59	0.880	0.801
Ar	0.0059	0.0067	10.04	9.5	0.025	0.060
K	0.069	0.066	9.90	9.57	0.040	0.044
Ca	0.134	0.164	10.52	10.0	0.152	0.167
Cu	0.257	0.309	6.81	6.79	1.42	1.58

数据摘自：J. F. Janak, V. L. Moruzzi *and* A.R.Williams *Physical Review B* Vol. 12. 1257 (1975).

§. 2-4 范德瓦耳斯结合

在上述几种结合中，原子的价电子的状态在结合成晶体时都发生了根本性的变化：在离子晶体中，由原子首先转变成为正、负离子；在共价晶体中，价电子形成共价键的结构；在金属中，价电子转变为具有化电子．范德瓦耳斯结合则往往产生于原来具有稳固电子结构的原子或分子之间，如具有满壳层结构的惰性气体元素，或价电子已用于形成共价键的饱和分子．它们结合为晶体时基本

上保持着原来的电子结构.

范德瓦耳斯结合是一种瞬时的电偶极矩的感应作用. 设想有两个惰性气体原子，原子1和原子2，它们相距为r. 虽然它们的电子云分布是球对称的，但是在某一个瞬时是有偶极矩(对时间的平均为零)，设原子1的瞬时偶极矩为$\boldsymbol{p}_1$，在r处有电场正比于p_1/r^3，在这个电场作用下原子2将感应形成偶极矩p_2为

$$p_2=\alpha E-\frac{\alpha p_1}{r^3} \tag{2-44}$$

其中α是原子的极化率. 两个偶极矩之间的相互作用能为

$$\frac{p_1 p_2}{r^3}-\frac{\alpha p_1^2}{r^6} \tag{2-45}$$

这时因相互作用与p_1的平方有关，随时间平均并不为零. 由于这种力随距离增加下降很快，相互作用很弱.

靠范德瓦耳斯相互作用结合的两个原子的相互作用能，可以写成

$$u(r)=-\frac{A}{r^6}+\frac{B}{r^{12}}. \tag{2-46}$$

其中B/r^{12}表示重叠排斥作用，取这种形式是因为它可以满意地拟合关于惰性气体的实验数据. 这里的A和B是经验参数，它们都是正数. 通常把原子间相互作用势能(2-46)式改写成

$$u(r)=4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] \tag{2-47}$$

其中ϵ和σ是新的参数，是令$4\epsilon\sigma^6=A, 4\epsilon\sigma^{12}=B$而引入的. 式(2-47)表示的势称为勒纳-琼斯(Lennard-Jones)势. 在表2-6中给出由Bernardes所推荐的ϵ和σ值，这些数据可由气相数据得出. 惰性气体晶体的结合能就是晶体内所有原子对之间勒纳-琼斯势之和. 如果晶体内含有N个原子，总的势能就是

$$U=\frac{1}{2}N(4\epsilon)\left[A_{12}\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-A_6\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] \tag{2-48}$$

表 2-6 惰性气体的勒纳-琼斯势参数

	Ne	Ar	Kr	Xe
ϵ (eV)	0.0031	0.0104	0.0140	0.0200
σ (Å)	2.74	3.40	3.65	3.98

数据摘自：N. Bernards, *Phys. Rev.*, 112 1534(1958).

N前面出现的因子$\frac{1}{2}$，是因为相互作用能（2-47）为两个原子共有. r表示最近邻原子之间的间距 A_{12}, A_6与讨论离子结合时的马德龙系数相似，是只与晶体结构有关的晶格求和常数. 表 2-7 中给出了几种典型晶体结构的结果.

表 2-7 三种立方布拉伐晶格的晶格求和

	简单立方	体心立方	面心立方
A_6	8.40	12.25	14.45
A_{12}	6.20	9.11	12.13

表 2-8 惰性气体元素固体结合能、平衡晶格常数和体变模量

		Ne	Ar	Kr	Xe
平衡晶格常数 (Å)	实验	3.13	3.75	3.99	4.33
	理论	2.99	3.71	3.98	4.34
结合能 (eV/原子)	实验	−0.02	−0.08	−0.11	−0.17
	理论	−0.027	−0.089	−0.120	−0.172
体变模量 10^9Pa	实验	1.1	2.7	3.5	3.6
	理论	1.81	3.18	3.46	3.81

数据来源：Neil W. Ashcroft *and* N. David Mermin, *Solid State Physics*, 401 (1975).

与§ 2-1 节相类似，求势能函数(2-48)式的极小值就可以确定晶格常数、结合能，由势能函数也能计算体变模量．表 2-8 中给出了实验和理论结果的比较．理论与实验之间符合的是比较好的．如果计入原子振动零点能的修正，这种修正对于质量较小的原子是更加重要的，可以使理论与实验符合的更好．

§ 2-5　元素和化合物晶体结合的规律性

除了外界条件如温度和压力可以有一定的影响外，固体结合的性质决定于组成固体的原子结构．在这一节中，将会看到晶体究竟采取哪一种基本结合形式，又主要决定于原子束缚电子的能力的强弱．原子的负电性是用来标志原子得失电子能力的物理量，原子的负电性有不同的定义方式，这里介绍的是 Mulliken 的定义，另外还有 Pauling、Phillips 等标度的方式，不同标度所得到的负电性数值是不相同的，但具有基本上相同的变化趋势．

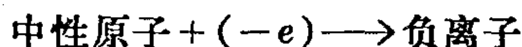
在具有 Z 个价电子的原子中，一个价电子受到带正电的原子实的库仑吸引作用，其它 $(Z-1)$ 个价电子对它的平均作用可以看作是分布在原子实周围的负电子云起着屏蔽原子实的作用，假使屏蔽作用是完全的，价电子将只受到 $+e$ 电荷的吸引力，但实际上，由于许多价电子属于同一壳层，它们的相互屏蔽只是部分的，因此，作用在价电子上的有效电荷在 $+e$ 和 $+Ze$ 之间，随 Z 增大而加强．根据这个简单的分析可以料想价电子被束缚的强弱与原子在周期表中的位置有密切的联系．在同一周期里原子束缚电子的能力从左到右应该不断加强．

原子的电离能是使原子失去一个电子所必需的能量，因此可以用来表征原子对价电子束缚的强弱．表 2-9 给出周期表中电离能的实验数值．可以看到，从左到右，电离能不断增大的基本趋势十分显著，在这里我们没有列出过渡族元素的电离能数值，这是因为更内一层的电子对价电子的束缚有较复杂的影响．

表 2-9　电离能（电子伏）

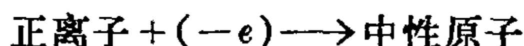
IA,	IIA,	IIIB,	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
5.138	7.644	5.984	8.149	10.55	10.357	13.01	15.755
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4.339	6.111	6.00	7.88	9.87	9.750	11.84	13.996

另外一个可以用来度量原子束缚电子能力的量是亲合能，即一个中性原子获得一个电子成为负离子时所放出的能量．亲和能和电离能的差别只在于，亲和能联系着



中性原子＋$(-e)\longrightarrow$负离子

而电离能则联系着



正离子＋$(-e)\longrightarrow$中性原子

为了比较不同原子束缚电子的能力，或者说得失电子的难易程度，常常用所谓原子的负电性，Mulliken 综合了电离能和亲和能而定义

负电性＝0.18(电离能＋亲和能)，(单位：电子伏)　(2-49)

系数 0.18 的选择只是为了使 Li 的负电性为 1，并没有原则上的意义、表 2-10 中给出了一些原子负电性的数据，可以看到负电性也在一个周期内同样表现出由左到右不断增强的趋势．对比表中的各个周期，还可以看到以下两个趋势：

(1) 周期表由上到下，负电性逐渐减弱；

(2) 周期表愈往下，一个周期内负电性的差别也愈小．

下面将看到，由轻元素到重元素的这种变化趋势，在实际固体的结合中也有明显的反映．

周期表左端 I 族的元素 Li、Na、K、Rb、Cs 具有最低的负电性，它们的晶体是最典型的金属．由于金属性结合是靠了价电子

表 2-10 负 电 性

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.5	1.8	2.0	2.4	2.8

摆脱原子的束缚成为共有化电子，负电性较低的元素对电子束缚较弱，容易失去电子，因此在形成晶体时便采取金属性结合.

IV 族至 VI 族元素具有较强的负电性，它们束缚电子比较牢固，获取电子的能力较强，这种情况适于形成共价结合，因为形成共价键的原子并没有失去电子，成键的电子为两个原子所共有. 这些元素的共价结合体现了前面所讲的 8-N 定则，并且在它们的晶格结构上有明显的反映，下面分别讨论这几族元素结合的情况.

IV 族元素最典型的结构是金刚石结构，除了由碳形成金刚石，锗、硅晶体也具有金刚石结构，在锗下面的锡在 13°C 以下稳定的相也具有金刚石结构，称为灰锡. 前面已经着重说明，金刚石结构直接反映了共价结合的特点.

按 8-N 定则，V 族元素原子只能形成三个共价键. 由于完全依靠每一个原子和三个近邻相结合不可能形成一个三维晶格结构，V 族元素晶体的结合具有复杂的性质，一个最典型的结构是砷、锑、铋所形成的层状晶体：晶体中原子首先通过共价键结合成如图 2-8 所示的层状结构，它实际包含上、下两层，每层的原子通过共价键与另一层中三个原子结合，这种层状结构再迭起来通过

微弱的范德瓦耳斯作用结合成三维的晶体. 磷和氮则首先形成共价结合的分子，再由范德瓦耳斯作用结合为晶体.

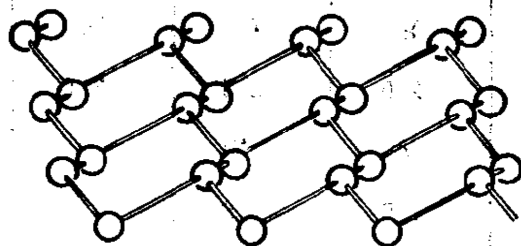


图 2-8 V族元素As、Sb等的结构

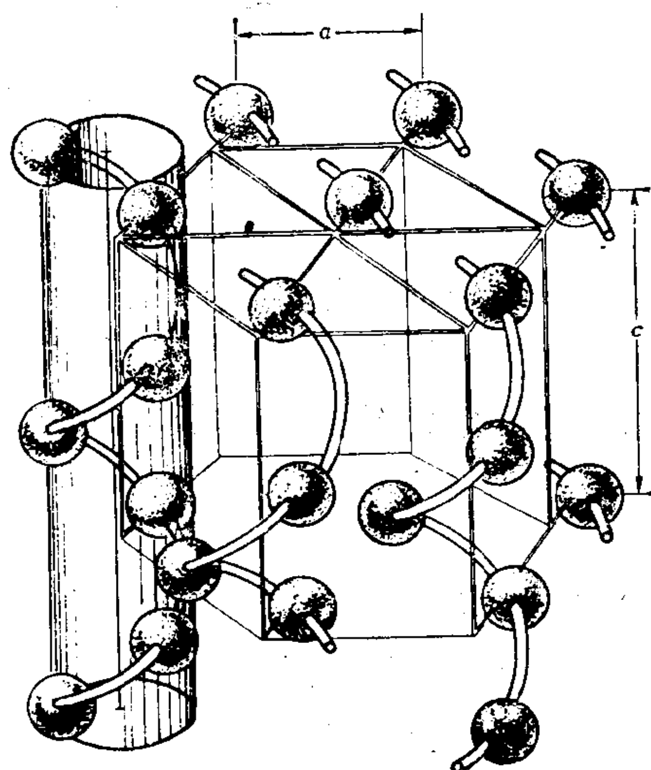


图 2-9 硒、碲的结构

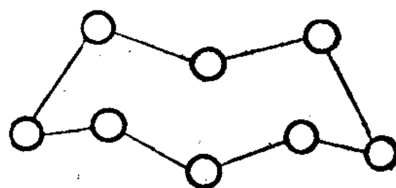


图 2-10 Se_8环状结构

根据 8-N 定则，VI族原子只能形成两个共价键，因此依靠共价键只能把原子联结成为一个链结构，图 2-9 表示出硒和碲的以长链结构为基础的晶格，原子依靠共价键形成螺旋状的长链，长链平行排列靠范德瓦耳斯作用组成为三维晶体. 硫和硒可以形成环状分子，图2-10所示为Se_8，Se_8环状结构，它们再靠范德瓦耳斯作用

结合为晶体.

VII 族原子只能形成一个共价键，因此它们靠共价键只能形成双原子分子，然后通过范德瓦耳斯作用结合为晶体.

VIII 族的惰性气体原子在低温下可以凝成晶体，由于它们具有稳固的满壳层结构，所以完全依靠微弱的范德瓦耳斯作用把原子结合起来，形成典型的范德瓦耳斯晶体.

前面已经指出，晶体的结合与晶体的导电类型有密切的联系，许多良好的半导体都是以共价结合为基础的，在元素晶体中，硅、锗、硒、碲都是重要的半导体材料.

IV 族元素形成最典型的共价晶体，它们按 C、Si、Ge、Sn、Pb 的顺序，负电性不断减弱. 负电性最强的金刚石具有最强的共价键，它是典型的绝缘体. 负电性最弱的铅是金属. 在中间的共价晶体硅、锗则是典型的半导体. 锡则在边缘上，13°C以下的灰锡具有金刚石结构是半导体，在 13°C 以上为金属性的白锡. 这些元素晶体表明，从强的负电性到弱的负电性，结合由强的共价结合逐渐减弱，以至于转变为金属性结合，在电学性质上则表现为由绝缘体经过半导体过渡到金属导体.

不同元素的组合形成合金或化合物晶体.

不同金属元素之间依靠金属性结合形成合金固溶体. 由于金属性结合的特点，它们和一般化合物不同，所包含不同元素的比例不是严格限定的，而可以有一定的变化范围，甚至可以按任意比例形成合金， 这个特点对于合金在技术上的广泛利用具有重要意义.

周期表左端和右端的元素负电性有显著差别，左端的金属元素容易失去电子，右端的负电性元素有较强的获得电子的能力，因此它们形成离子晶体. I 族的碱金属和 VII 族的卤族元素负电性差别最大，它们之间形成最典型的离子晶体.

随着元素之间负电性差别的减小，离子性结合逐渐过渡到共

价结合，从 I-VII 族的碱金属卤化物到 III-V 族化合物，这种变化十分明显。从晶格结构看，碱金属卤化物具有 NaCl 或 CsCl 的典型离子晶格结构。而 III-V 族化合物具有类似于金刚石结构的闪锌矿结构。碱金属卤化物是典型的离子晶体，一般为绝缘体，III-V 族化合物则是良好的半导体材料。

周期表从上到下负电性减弱以及同一周期内负电性差别减小的趋势也在化合物中有明显的反映。II-VI 族化合物中 ZnS 是绝缘体，CdSe 是半导体，HgTe 是导电性较强的半导体。III-V 族化合物，从 AlP 到 InSb 半导体导电性逐步加强。

近年来，对低维系统的研究越来越引起人们的注意，层状材料正是一类典型的二维体系。石墨是目前研究的最多的层状材料之一。其结构如图 2-11 所示，在每层内部，原子排列成六角蜂巢状，层与层之间按 $ABAB\cdots$ 的顺序堆积。在每层内部，碳原子经 sp^2杂化而形成共价键，粒子之间相互作用比较强。（第四个 p_z 电

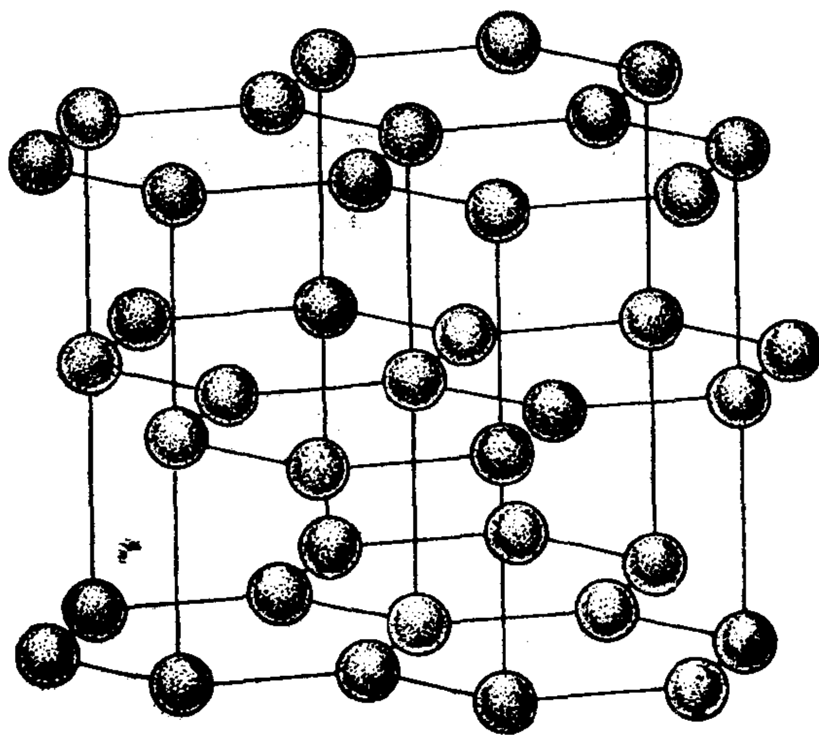


图 2-11　石墨晶格结构

子之间也形成弱的共价键）；而层与层之间是靠范德瓦耳斯相互作用，相互作用很弱．在电导率等物理性质上反映出了明显的各向异性、垂直层面方向的电导率大约只有层面内的千分之一．石墨能与其他物质生成一系列化合物，其结构上的特点是，这些物质的原子或分子排成平行于石墨层面的单层，按一定的次序插进石墨晶体的层与层之间的空间，因此称之为石墨插层化合物．目前已经发现的石墨插层化合物很多，插入物包括碱金属、碱土金属、氧化物、硫化物以及强酸．通常插层对石墨层面内及垂直层面内的电导都有影响，在形成插层化合物时伴随着发生插入物与碳原子间的电荷转移．对不同插入物，可以控制层面内与垂直层面电导率之比在大约 30 至 10^6 如此宽广的范围内变化．而且有的化合物层面内的电导率超过铜，从而成为探索人造金属的对象．

第三章　晶格振动与晶体的热学性质

晶体中的格点表示原子的平衡位置，晶格振动便是指原子在格点附近的振动．晶格振动的研究，最早是从晶体热学性质开始的．热运动在宏观性质上最直接的表现就是热容量．上一世纪根据经典统计规律对杜隆-珀替经验规律的说明（每摩尔固体有 $3N$ 个振动自由度，按能量均分定律，每个自由度平均热能为 kT，则摩尔热容量为 $3Nk=3R$）是把热容量和原子振动具体联系起来的一个重要成就．但是，上一世纪大量的实验研究已经表明，杜隆-珀替定律虽然在室温和更高的温度对固体基本上是适合的，然而，在较低的温度，固体的热容量开始随温度降低而不断下降．为了解决这一矛盾，爱因斯坦发展了普朗克的量子假说，第一次提出了量子热容量理论，得出热容量在低温范围下降，并在 $T\to 0\mathrm{K}$ 时趋于 0 的结论，这项在量子理论发展中占有重要地位的成就，对于原子振动的研究也有重要的影响．量子理论的热容量值和经典不同，它与原子振动的具体频率有关，从而推动了对固体原子振动进行具体的研究．

以后的研究确立了晶格振动采取"格波"的形式．这一章的主要内容是介绍格波的概念，并在晶格振动理论的基础上扼要讲述晶体的宏观热学性质．

研究晶格振动的意义远不限于热学性质．晶格振动是研究固体宏观性质和微观过程的重要基础．对晶体的电学性质、光学性质、超导电性、磁性、结构相变……等一系列物理问题，晶格振动都有着很重要的作用．

§ 3-1 简谐近似和简正坐标

从经典力学的观点，晶格振动是一个典型的小振动问题．凡是力学体系自平衡位置发生微小偏移时，该力学体系的运动都是小振动．在这里系统地回顾一下处理小振动问题的理论方法和主要结果，做为晶格振动这部分内容的理论基础．

如果晶体包含N个原子，平衡位置为$\boldsymbol{R}_n$，偏离平衡位置的位移矢量为$\boldsymbol{\mu}_n(t)$，则原子的位置$\boldsymbol{R}_n'(t)=\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{\mu}_n(t)$．在处理小振动问题时往往是选用与平衡位置的偏离为宗量．把位移矢量$\boldsymbol{\mu}_n$用分量表示，N个原子的位移矢量共有$3N$个分量，写成$\mu_i(i=1,2,\cdots,3N)$．N个原子体系的势能函数可以在平衡位置附近展开成泰勒级数

$$V=V_0+\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial V}{\partial \mu_i}\right)_0\mu_i+\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3N}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i\partial \mu_j}\right)_0\mu_i\mu_j+\text{高阶项} \tag{3-1}$$

下脚标 0 标明是平衡位置时所具有的值．可以设$V_0=0$，且有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mu_i}\right)_0=0 \tag{3-2}$$

略去二阶以上的高阶项，就得到

$$V=\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3N}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i\partial \mu_j}\right)_0\mu_i\mu_j \tag{3-3}$$

体系的势能函数只保留至μ_i的二次方项，称为简谐近似．处理小振动问题一般都取简谐近似，对于一个具体的物理问题是否可以采用简谐近似，要看在简谐近似条件下得到的理论结果是否与实验相一致．在有些物理问题中就需要考虑高阶项的作用，称为非谐作用．

N个原子体系的动能函数为

$$T=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{\mu}_i^2 \tag{3-4}$$

为了使问题简化，引入所谓简正坐标

$$Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3N}$$

简正坐标与原子的位移坐标μ_i之间通过如下形式的正交变换相互联系

$$\sqrt{m_i}\,\mu_i=\sum_{j=1}^{3N} a_{ij} Q_j \tag{3-5}$$

引入简正坐标的目的是为了使系统的势能函数和动能函数具有简单的形式，即化为平方项之和而无交叉项.（μ_i前面乘以$\sqrt{m_i}$可以使结果的形式更简洁）

$$T=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2 \tag{3-6}$$

$$V=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 Q_i^2 \tag{3-7}$$

由于动能函数T是正定的，根据线性代数的理论，总可以找到这样的线性变换，使动能和势能函数同时化为平方项之和.势能系数为正值，这里写成ω_i^2，表明原来原子在格点上是一稳定的平衡状态.由分析力学的一般方法，由动能和势能公式可以直接写出拉格朗日函数$L=T-V$，得到正则动量

$$p_i=\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i}=\dot{Q}_i \tag{3-8}$$

并写出哈密顿量

$$H=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}(p_i^2+\omega_i^2 Q_i^2) \tag{3-9}$$

应用正则方程得到

$$\ddot{Q}_i+\omega_i^2 Q_i=0 \quad i=1,2,\cdots,3N \tag{3-10}$$

这是 $3N$ 个相互无关的方程，表明各简正坐标描述独立的简谐振动，其中任意简正坐标的解为

$$Q_i=A\sin(\omega_i t+\delta) \tag{3-11}$$

ω_i 是振动的圆频率 $\omega_i=2\pi\nu_i$。原子的位移坐标和简正坐标间存在着正交变换关系(3-5)。当只考察某一个 Q_j 的振动时,(3-5)式化为

$$\mu_i=\frac{a_{ij}}{\sqrt{m_i}}A\sin(\omega_j t+\delta) \tag{3-12}$$

这表明,一般讲,一个简正振动并不是表示某一个原子的振动，而是表示整个晶体所有原子都参与的振动，而且它们的振动频率相同。由简正坐标所代表的,体系中所有原子一起参与的共同振动,常常称为一个振动模.

根据经典力学写出的哈密顿量(3-9)式,可以直接用来作为量子力学分析的出发点，只需要把 p_i 和 Q_i 看作量子力学中的正则共轭算符,按照一般的方法，把 p_i 写成 $-i\hbar\frac{\partial}{\partial Q_i}$，就得到波动方程

$$\left[\sum_{i=1}^{3N}\frac{1}{2}\left(-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial Q_i^2}+\omega_i^2 Q_i^2\right)\right]\psi(Q_1,Q_2,\cdots,Q_{3N})$$
$$=E\psi(Q_1,Q_2,\cdots,Q_{3N}) \tag{3-13}$$

显然方程(3-13)表示一系列相互独立的简谐振子，对于其中每一简正坐标有

$$\frac{1}{2}\left[-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial Q_i^2}+\omega_i^2 Q_i^2\right]\varphi(Q_i)=\varepsilon_i\varphi(Q_i) \tag{3-14}$$

谐振子方程的解是大家所熟知的

$$\varepsilon_i=\left(n_i+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i \tag{3-15}$$

$$\varphi_{n_i}(Q_i)=\sqrt{\frac{\omega}{\hbar}}\exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)H_{n_i}(\xi) \tag{3-16}$$

其中 $\xi=\sqrt{\frac{\omega}{\hbar}}Q_i$，$H_n$ 表示厄密多项式，而系统的本征态

$$E=\sum_{i=1}^{3N}\varepsilon_i=\sum_{i=1}^{3N}\left(n_i+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i \tag{3-17}$$

$$\psi(Q_1,Q_2,\cdots,Q_{3N})=\prod_{i=1}^{3N}\varphi_{n_i}(Q_i) \tag{3-18}$$

由上所述，只要能找到该体系的简正坐标，或是说振动模，问题就解决了．下面将结合简单的例子，把这一节得到的一般性结论具体化．

§ 3-2　一维单原子链

晶格具有周期性，因而，晶格的振动模具有波的形式，称为格波．格波和一般连续介质波有共同的波的特征，但也有它不同的特点．下面讨论的一维原子链是学习格波的典型例子，它的振动既简单可解，又能较全面地表现格波的基本特点．

图 3-1 所示的单原子链可以看作是一个最简单的晶格，在平衡时相邻原子距离为 a（即原胞体积为 a），每个原胞内含一个原子，质量为 m，原子限制在沿链的方向运动，偏离格点的位移用 $\cdots,\mu_{n-1},\mu_n,\mu_{n+1},\cdots$ 表示，如图 3-1 中所标明．另外还假设，只有近邻原子间存在相互作用，互作用能可以一般地写成

$$v(a+\delta)=v(a)+\frac{1}{2}\beta\delta^2+\text{高阶项} \tag{3-19}$$

其中 δ 表示对平衡距离 a 的偏离．按一般小振动近似相互作用能

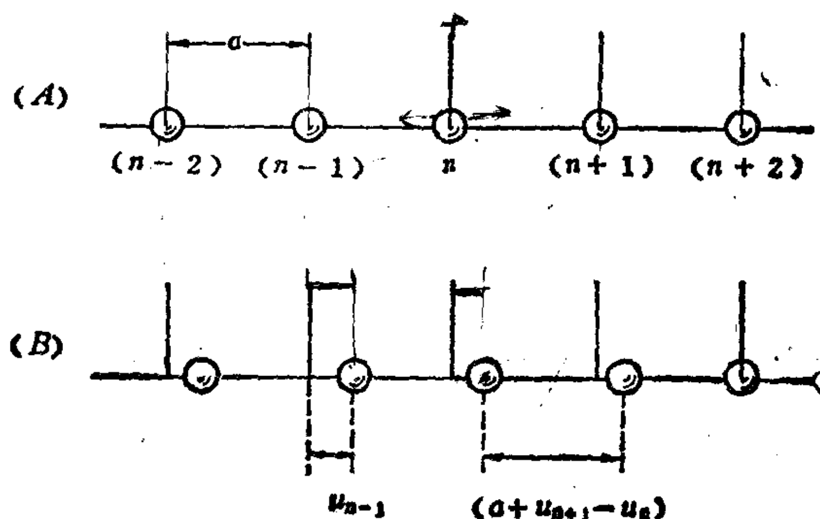


图 3-1 一维单原子链

保留到 δ^2 项，即简谐近似，在这个近似下，相邻原子间的作用力为

$$F=-\frac{dv}{d\delta}\approx-\beta\delta \tag{3-20}$$

表明存在于相邻原子间的是正比于相对位移的弹性恢复力。

先根据牛顿定理用直接解运动方程的方法，求解链的振动模。这和根据分析力学原理，引入简正坐标是等效的。然后再说明二者之间的关系。考查图中第 n 个原子的运动方程，它受到左右两个近邻原子对它的作用力：

左方第 $(n-1)$ 个原子与它的相对位移 $\delta=\mu_n-\mu_{n-1}$，力 $=-\beta(\mu_n-\mu_{n-1})$，右方第 $(n+1)$ 个原子与它的相对位移 $\delta=\mu_{n+1}-\mu_n$，力 $=-\beta(\mu_{n+1}-\mu_n)$，考虑到两个力的作用方向相反，得到

$$\begin{aligned} m\ddot{\mu}_n&=\beta(\mu_{n+1}-\mu_n)-\beta(\mu_n-\mu_{n-1}) \\ &=\beta(\mu_{n+1}+\mu_{n-1}-2\mu_n) \end{aligned} \tag{3-21}$$

每个原子对应有一个方程，若原子链有 N 个原子，则有 N 个方程，(3-21)式实际上代表着 N 个联立的线性齐次方程。

下面将验证方程具有下列“格波”形式的解：

$$\mu_{nq}=Ae^{i(\omega t-naq)} \tag{3-22}$$

其中 ω、A 为常数。（由于方程是线性齐次的，可以用复数形式的

解，其实部或虚部都代表方程的实解）．代入方程(3-21)，有

$$m(i\omega)^2Ae^{i(\omega t-naq)}=\beta[Ae^{i(\omega t-(n+1)aq)}+Ae^{i(\omega t-(n-1)nq)}$$
$$-2Ae^{i(\omega t-naq)}]$$
$$-m\omega^2=\beta[e^{-iaq}+e^{iaq}-2]$$
$$=2\beta[\cos aq-1]$$

$$\omega^2=\frac{2\beta}{m}[1-\cos aq]=\frac{4\beta}{m}\sin^2\left(\frac{1}{2}aq\right) \tag{3-23}$$

式(3-23)与 n 无关，表明 N 个联立的方程都归结为同一个方程．也就是说，只要 ω 与 q 之间满足(3-23)式的关系，(3-22)式就表示了联立方程的解． 通常把 ω 与 q 之间的关系称为色散关系．

下面讨论解(3-22)式的物理意义，它与一般连续介质波

$$Ae^{i\left(\omega t-2\pi\frac{x}{\lambda}\right)}=Ae^{i(\omega t-qx)} \tag{3-24}$$

有完全相类似的形式． 其中 ω 是波的圆频率，λ 是波长，$q=\frac{2\pi}{\lambda}$ 称为波数． 区别在于连续介质波中 x 表示空间任意一点，而在解(3-22)式中只取 na 格点的位置，这是一系列呈周期性排列的点．由此可知，一个格波解表示所有原子同时做频率为 ω 的振动，不同原子之间有位相差． 相邻原子之间的位相差为 aq． 格波与连续介质波一个重要的区别在于波数 q 的涵义，我们注意，如果在(3-22)式中把 aq 改变一个(2π)的整数倍，所有原子的振动实际上完全没有任何不同． 这表明 aq 可以限制在下面范围内：

$$-\pi<aq\leqslant\pi \tag{3-25}$$

或

$$-\frac{\pi}{a}<q\leqslant\frac{\pi}{a} \tag{3-26}$$

这个范围以外的 q 值，并不能提供其它不同的波．q 的取值范围常称为布里渊区，为什么格波有这样的特点，可以用图 3-2 来说

明．为了便于图示，把每个原子的位移画在垂直链的方向，实线表示把原子振动看成 $q=\frac{\pi}{2a}$（即波长 $\lambda=4a$）的波，虚线表示完全相同的原子振动，同样可以当作是 $q=\frac{5\pi}{2a}$（即波长 $\lambda=\frac{4}{5}a$）的波，二者 aq 相差 2π． 按前一种方式，两相邻原子振动位相差是 $\frac{\pi}{2}$，后一种方式相当于认为它们的位相差为 $(2\pi+\frac{\pi}{2})$，效果当然是完全一样的．

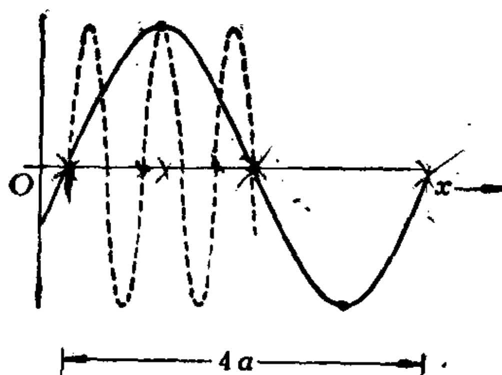


图 3-2 格波 q 的不唯一性的图示

实线： $q=\frac{2\pi}{\lambda}=\frac{\pi}{2a}$

虚线： $q=\frac{2\pi}{\lambda}=\frac{5\pi}{2a}$

前面所考虑的运动方程实际上只适用于无穷长的链，因为，所有的原子都假设有相同的运动方程(3-21)，而一个有限的链两端的原子显然应和内部的原子有所不同．例如，在只有近邻作用时，最两端的两个原子只受到一个近邻的作用，因此，它们将有与其它原子形式不同的运动方程．虽然仅少数原子运动方程不同，但由于所有原子的方程都是联立的，具体解方程就复杂得多．为了避免这种情况，玻恩-卡曼(Born-Von Karman)提出如图 3-3 所示包含 N 个原胞的环状链作为一个有限链的模型，它包含有限数目

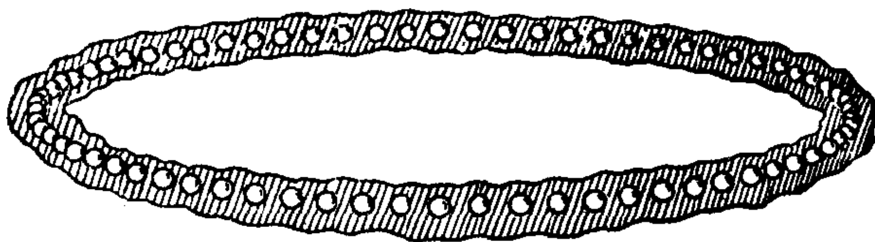


图 3-3 一维链的玻恩-卡曼边界条件

的原子，然而保持所有原胞完全等价．以前的运动方程仍旧适用如果N很大使环半径很大，沿环的运动仍旧可以看作是直线的运动．和以前的区别只在于必须考虑到链的循环性．也就是说，原胞的标数 n 增加N，振动情况必须复员．参看格波解(3-22)的形式可以知道，这等于要求

$$e^{-i(Naq)}=1 \tag{3-27}$$

或

$$q=\frac{2\pi}{Na}\times h,\ (h=\text{整数}) \tag{3-28}$$

前面指出，q 的取值范围是由$-\frac{\pi}{a}$到$+\frac{\pi}{a}$，(3-27)中的 h 只能取由$-\frac{N}{2}$到$+\frac{N}{2}$，一共有N个不同的数值．所以，由N个原胞组成的链，q 可以取N个不同的值，每个 q 对应着一个格波，共有N个不同的格波．N就是一维单原子链的自由度数，这表明，已经得到链的全部振动模．

玻恩-卡曼的模型相当于要求一个有限链头尾相衔接，起着一个边界条件的作用，实际上，我们也看到，用这个模型并未改变运动方程的解，而只是对解提出一定条件(3-27)．我们称它为玻恩-卡曼条件，或称为周期性边界条件．

这里对(3-23)式做两点讨论．表面上看来对于一个 q 应对应$\pm\omega(q)$二个频率，其实，由于 ω 是 q 的偶函数，只需要取(3-23)式

的正根就足够了，因为由 q 和 $-\omega(q)$ 确定的解与由 $-q$ 和 $\omega(q)=\omega(-q)$ 确定的解是同一个解．因此(3-23)式可以写成

$$\omega=2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin\frac{1}{2}aq\right| \tag{3-29}$$

图 3-4 中画出了 ω-q 之间的函数曲线．由于格波的特性，q 取值在 $-\frac{\pi}{a}$ 与 $+\frac{\pi}{a}$ 之间，由于周期性边界条件 q 的允许值为这一区间中均匀分布的 N 个点．

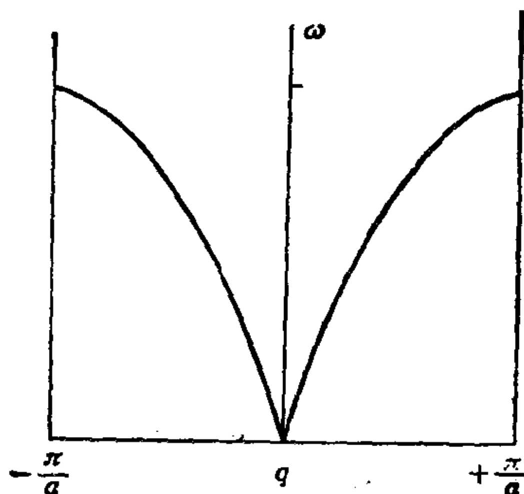


图 3-4　一维单原子链的 ω-q 函数关系

当 q 远小于 $\frac{\pi}{a}$，相当于波长 $\lambda\gg a$，由图 3-4 可以看出 ω 正比于 q，即

$$\omega=\left(a\sqrt{\frac{\beta}{m}}\right)|q| \tag{3-30}$$

这类似于连续介质波的情况．如果注意到相邻原子相对位移为 δ 时，相对伸长为 δ/a，相互作用力可以写成

$$\beta\delta=\beta a\left(\frac{\delta}{a}\right) \tag{3-31}$$

这表明 βa 为链的伸长模量．而且有 m/a 为一维链的线密度（即

若把一维单原子链看成是连续的弹性链时的质量密度）．故

$$c=a\sqrt{\frac{\beta}{m}}=\sqrt{\frac{\beta a}{\frac{m}{a}}}=\left(\frac{\text{伸长模量}}{\text{密度}}\right)^{1/2} \tag{3-32}$$

c 就是当把原子链看成弹性链时，弹性波的波速．这当然不是偶然的巧合，当波长很大时，可以把晶格看成连续介质，也就是说这里得到的长波极限正是链的弹性波．

以前说过上述根据牛顿定理用直接解运动方程的方法，求链的振动模，与根据分析力学原理，引入简正坐标是等效的．在这一节的最后以一维单原子链为例讨论二者之间的关系．

前面得到了本征解(3-22)

$$\mu_{nq}=A_q e^{i(\omega_q t-naq)}$$

表示第 q 个格波引起第 n 个原子的位移．而原子的总位移为所有格波的叠加

$$\mu_n=\sum_q \mu_{n_q}=\sum_q A_q e^{i(\omega_q t-naq)} \tag{3-33}$$

把(3-22)式变换一下形式，写成

$$\mu_n=\frac{1}{\sqrt{Nm}}\sum_q Q(q)e^{-inaq} \tag{3-34}$$

则

$$Q(q)=\sqrt{Nm}A_q e^{i\omega_q t} \tag{3-35}$$

与§3.1节(3-5)式类比，得到

$$\sqrt{m}\mu_n=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_q e^{-inaq}Q(q) \tag{3-36}$$

其中 $Q(q)$ 就是简正坐标它表示了格波的振幅，而线性变换（因为是复数形式的解，线性变换为幺正变换）系数为

$$a_{nq}=\frac{1}{\sqrt{N}}e^{-inaq} \tag{3-37}$$

$Q(q)$是否确实是简正坐标,需要证明经过(3-36)变换以后,动能和势能都具有平方和的形式. 为了证明这一点,需要利用以下两个关系式

$$\begin{cases} Q^*(q)=Q(-q) & (3\text{-}38) \\ \dfrac{1}{N}\sum\limits_{n=0}^{N-1} e^{ina(q-q')}=\delta_{qq'} & (3\text{-}39) \end{cases}$$

第一个关系式(3-38),可以从原子位移为实数的条件得到,因为

$$\mu_n=\sum_q Q(q)e^{-inaq} \tag{3-40}$$

也可写成

$$\mu_n=\sum_{-q} Q(-q)e^{inaq} \tag{3-41}$$

若把(3-40)式两端取复共轭

$$\mu_n^*=\sum_q Q^*(q)e^{inaq} \tag{3-42}$$

因为 μ_n 为实数,$\mu_n=\mu_n^*$,比较(3-41)式与(3-42)式,可知

$$Q(-q)=Q^*(q)$$

第二个关系式(3-39),实际上是线性变换系数的正交条件,当 $q=q'$ 时,(3-39)式显然是正确的. 当 $q\neq q'$ 时,令 $q-q'=s$. 注意到 $q=\frac{h}{Na}\times 2\pi$,$h$ 为整数. 有

$$\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1} e^{inas}=\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}(e^{ias})^n=\frac{1-e^{iNas}}{1-e^{ias}}$$

$$=\frac{1-e^{iNa\cdot\frac{h}{Na}2\pi}}{1-e^{2\pi ih/N}}=0 \tag{3-43}$$

(3-39)式得以证明.

下面我们利用这二个关系式，化简系统动能和位能的表达式.

动能：

$$T=\frac{1}{2}m\sum_n\dot{\mu}_n^2$$

$$=\frac{1}{2}m\cdot\frac{1}{Nm}\sum_n\left(\sum_q\dot{Q}(q)e^{-inaq}\right)\left(\sum_{q'}\dot{Q}(q')e^{-inaq'}\right)$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{qq'}\dot{Q}(q)\dot{Q}(q')\left(\frac{1}{N}\sum_n e^{-ina(q+q')}\right)$$

$$=\frac{1}{2}\sum_q\dot{Q}(q)\dot{Q}(-q)$$

$$=\frac{1}{2}\sum_q\dot{Q}(q)\dot{Q}^*(q)=\frac{1}{2}\sum_q|\dot{Q}(q)|^2 \tag{3-44}$$

势能：

$$U=\frac{1}{2}\beta\sum_n(\mu_n-\mu_{n-1})^2$$

$$=\frac{1}{2}\beta\sum_n\frac{1}{Nm}\left[\sum_q Q(q)e^{-inaq}(1-e^{iaq})\right]$$

$$\times\left[\sum_{q'}Q(q')e^{-inaq'}(1-e^{iaq'})\right]$$

$$=\frac{\beta}{2m}\sum_{qq'}Q(q)(1-e^{iaq})Q(q')(1-e^{iaq'})$$

$$\times\left[\frac{1}{N}\sum_{n} e^{ina(q+q')}\right]$$

$$=\frac{\beta}{2m}\sum_{q} Q(q)(1-e^{iaq})Q(-q)(1-e^{-iaq})$$

$$=\sum_{q} Q(q)Q^{*}(q)\frac{\beta}{2m}[2-2\cos aq]$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{q}\omega_{q}^{2}Q(q)Q(\overset{*}{q})=\frac{1}{2}\sum_{q}\omega_{q}^{2}|Q(q)|^{2} \qquad (3\text{-}45)$$

可以看出 $Q(q)$确实是系统复数形式的简正坐标. 也可以写出实数形式的简正坐标，令

$$Q(q)=\frac{1}{\sqrt{2}}[a(q)+ib(q)] \qquad (3\text{-}46)$$

$a(q)$与 $b(q)$分别表示其实部和虚部,则

$$Q(\overset{*}{q})=Q(-q)=\frac{1}{\sqrt{2}}[a(q)-ib(q)]$$

代入(3-44)式得

$$T=\frac{1}{2}\sum_{q>0}[\dot{a}^{2}(q)+\dot{b}^{2}(q)] \qquad (3\text{-}47)$$

代入(3-45)式得:

$$U=\frac{1}{2}\sum_{q>0}\omega_{q}^{2}[a^{2}(q)+b^{2}(q)] \qquad (3\text{-}48)$$

可见 $a(q)$,$b(q)$即为实数形式的简正坐标.

如§3-1节指出的那样,一旦找出了简正坐标,直接可以过渡到量子理论. 每一个简正坐标,对应一个谐振子方程,波函数是以简正坐标为宗量的谐振子波函数,能量本征值为

$$\varepsilon_{nq}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_q \tag{3-49}$$

总之，由N个原子组成的一维单原子链，其振动模为N个格波，在简谐近似下格波是相互独立的，格波的振幅对应着系统的简正坐标，按量子理论每种简正振动的能级是量子化的，能量激发的单元是$\hbar\omega_q$.

以上的结论，可以用声子的"语言"来表述. 声子就是指格波的量子，它的能量等于$\hbar\omega_q$. 一个格波，也就是一种振动模，称为一种声子；当这种振动模处于$\left(n_q+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_q$本征态时，称为有$n_q$个声子，$n_q$为声子数；当电子(或光子)与晶格振动相互作用，交换能量以$\hbar\omega_q$为单元，若电子从晶格获得$\hbar\omega_q$能量，称为吸收一个声子，若电子给晶格$\hbar\omega_q$能量，称为发射一个声子. 利用声子的"语言"来描述晶格振动不仅可以使表述简化，而且有深刻的理论意义. 声子不是真实的粒子，称为"准粒子"，它反映的是晶格原子集体运动状态的激发单元. 多体系统集体运动的激发单元，常称为元激发，在固体中有很多种类型的元激发，处理这些元激发的理论方法是相类似的，声子是一种典型的元激发.

§ 3-3 一维双原子链 声学波和光学波

一维双原子链可以看做是最简单的复式晶格：每个原胞含2个不同的原子P和Q，如图3-5所示. 在平衡时相邻原子距离用

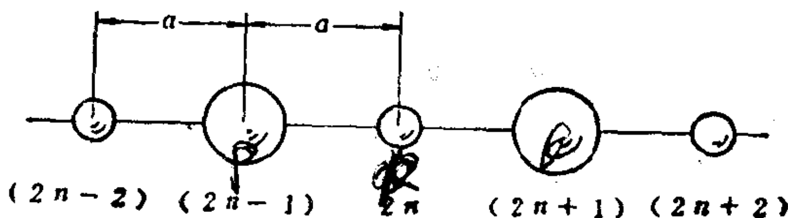


图 3-5 一维双原子链模型

a 表示，P、Q 的质量分别用 m 和 M 表示．原子限制在沿链的方向运动，偏离格点的位移用…，μ_{2n}，μ_{2n+1}，…，表示．仍假设只有相邻原子间存在相互作用，互作用能取简谐近似、类比一维单原子链的情况，可以得到原子的运动方程

$$
\begin{aligned}
&P\text{ 原子：}\ m\ddot{\mu}_{2n} = -\beta(2\mu_{2n} - \mu_{2n+1} - \mu_{2n-1}) \\
&Q\text{ 原子：}\ M\ddot{\mu}_{2n+1} = -\beta(2\mu_{2n+1} - \mu_{2n+2} - \mu_{2n})
\end{aligned}
\tag{3-50}
$$

这是两个典型的运动方程．当原子链包含 N 个原胞（即有 N 个 P 原子和 N 个 Q 原子）时，它实际代表 $2N$ 个方程的联立方程组．这个方程组有下列形式的格波解

$$
\begin{aligned}
\mu_{2n} &= Ae^{i[\omega t-(2na)q]} \\
\mu_{2n+1} &= Be^{i[\omega t-(2n+1)aq]}
\end{aligned}
\tag{3-51}
$$

把(3-51)解代入运动方程(3-50)，除去共同的指数因子后，可以得到

$$
\begin{cases}
-m\omega^2 A = \beta(e^{-iaq} + e^{iaq})B - 2\beta A \\
-M\omega^2 B = \beta(e^{-iaq} + e^{iaq})A - 2\beta B
\end{cases}
\tag{3-52}
$$

方程与 n 无关，表明所有联立方程对于格波形式的解(3-51)都归结为同一对方程．(3-52)可以看作是以 A、B 为未知数的线性齐次方程

$$
\begin{cases}
(m\omega^2 - 2\beta)A + 2\beta\cos aq\,B = 0 \\
2\beta\cos aq\,A + (M\omega^2 - 2\beta)B = 0
\end{cases}
\tag{3-53}
$$

它的有解条件是

$$
\begin{vmatrix}
m\omega^2 - 2\beta & 2\beta\cos aq \\
2\beta\cos aq & M\omega^2 - 2\beta
\end{vmatrix}
= mM\omega^4 - 2\beta(m+M)\omega^2 + 4\beta^2\sin^2 aq = 0
\tag{3-54}
$$

则可以看作是决定 φ^2 的方程，从而得到两个 ω^2 值

$$
\omega^2 \left\langle \begin{matrix} \omega_+^2 \\ \omega_-^2 \end{matrix} \right\} = \beta\frac{m+M}{mM}\left\{1 \pm \left[1 - \frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2 aq\right]^{1/2}\right\}
\tag{3-55}
$$

把 ω_+^2 和 ω_-^2 代回(3-53)，可以求出相应的 A 和 B 的解：

$$\left(\frac{B}{A}\right)_+=-\frac{m\omega_+^2-2\beta}{2\beta\cos aq} \tag{3-56}$$

$$\left(\frac{B}{A}\right)_-=-\frac{m\omega_-^2-2\beta}{2\beta\cos aq}$$

由格波解(3-51)可知相邻原胞之间(原胞为 $2a$)的位相差为 $2aq$ 所谓相邻原胞之间位相差应理解为相邻原胞 P 原子(或者 Q 原子)之间的位相差. 同样，如果把 $2aq$ 改变 2π 的整数倍，所有原子的振动实际上完全没有任何不同. 这表明 q 的取值只需限制在

$$\left.\begin{array}{c}-\pi<2aq\leqslant+\pi \\ \text{或}\quad -\dfrac{\pi}{2a}<q\leqslant\dfrac{\pi}{2a}\end{array}\right\} \tag{3-57}$$

范围内，这个范围就是一维双原子链的布里渊区. 在这个范围内任意的波数 q 有两个格波解，它们的频率为(3-55)所给出的 ω_+ 和 ω_-，和一般波的解一样，格波解可以有任意的振幅和位相，但是两种原子振动的振幅比和位相差是确定的，并由(3-56)决定. 仍采用周期性边界条件

$$N(2aq)=2\pi h,\ (h=\text{整数})$$

即

$$q=\frac{h}{2Na}2\pi \tag{3-58}$$

由于 q 的取值范围是由 $-\frac{\pi}{2a}$ 到 $\frac{\pi}{2a}$，所以(3-58)中的 h 只能取由 $-\frac{N}{2}$ 到 $+\frac{N}{2}$，一共有 N 个不同取值. 所以，由 N 个原胞组成的一维双原子链，q 可以取 N 个不同的值，每个 q 对应两个解，总加起来，共有 $2N$ 个不同的格波，数目正好等于链的自由度，这表明，已得到链的全部振动模.

图 3-6 是根据(3-55)式画出的各不同 q 的格波频率 ω_+ 和 ω_-

属于 ω_+ 的格波称为光学波，属于 ω_- 的格波称为声学波。$q \approx 0$ 的长波在许多实际问题中具有特别重要的作用，光学波和声学波的命名也主要是由于它们在长波极限的性质。下面着重讨论长波极限的问题。

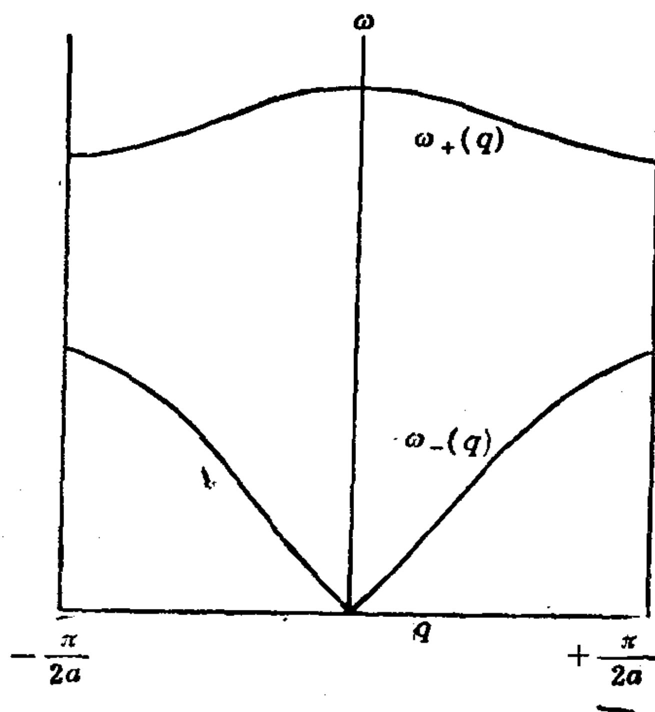


图 3-6 声学波和光学波

先讨论声学波 ω_- 在长波极限的情形，从(3-55)式看出，当 $q \to 0$ 时，$\omega_- \to 0$，正如在图 3-6 中所示。当 q 很小时

$$\frac{4\,mM}{(m+M)^2}\sin^2 aq \approx \frac{4\,mM}{(m+M)^2}(aq)^2 \ll 1$$

可以把(3-55)式中根式对 q^2 展开得到

$$\omega_-^2 \approx \frac{2\beta}{m+M}(aq)^2$$

或

$$\omega_- \approx a\sqrt{\frac{2\beta}{m+M}}\,q \tag{3-59}$$

表明对于长声学波频率正比于波数. 长声学波就是把一维链看做连续介质时的弹性波,这也就是为什么称 ω_- 支为声学波的原因. 对于长声学波,当 $q\to 0$ 时 $\omega_-\to 0$,因此

$$\left(\frac{B}{A}\right)_-\to 1 \tag{3-60}$$

表明在长声学波时,原胞中两种原子的运动是完全一致的,振幅和位相都没有差别.

对于长光学波,当 $q\to 0$ 时,频率趋于下列有限值

$$\omega_+\to\sqrt{\frac{2\beta}{\left(\frac{mM}{m+M}\right)}}, \tag{3-61}$$

代入(3-56),并令 $\cos aq\to 1$, 得到

$$\left(\frac{B}{A}\right)_+\to -\frac{m}{M} \tag{3-62}$$

当 $q\to 0$ 时,由(3-51)式可知,同一种原子具有相同的位相,所以每一种原子(P 原子或 Q 原子)形成的格子象一个刚体一样整体地振动,(3-62)式表明,在 $q\to 0$ 时,两种原子振动有完全相反的位相,长光学波的极限实际上是 P 和 Q 两个格子的相对振动,振动中保持它们的质心不变,如图 3-7 所示.

离子晶体中的长光学波有特别重要的作用,因为,不同离子间的相对振动产生一定的电偶极矩,从而可以和电磁波相互作用. 具体分析证明对于单声子过程的一级谱, 电磁波只和波数相同的格波相互作用,如果它们具有相同的频率就可以发生共振,在图 3-8中,我们把光波的 $\omega\sim q$ 关系

$$\omega=c_0q\quad(c_0=\text{光速})$$

和格波画在同一图中,代表光波的直线与光学波的图线的交点对应于它们共振的情况. 代表长声学波的直线的斜率 c 为弹性波速度,仅仅是光波直线斜率 c_0的约 $1/10^5$,所以,在图中光波直线应



图 3-7 光学波的长波极限

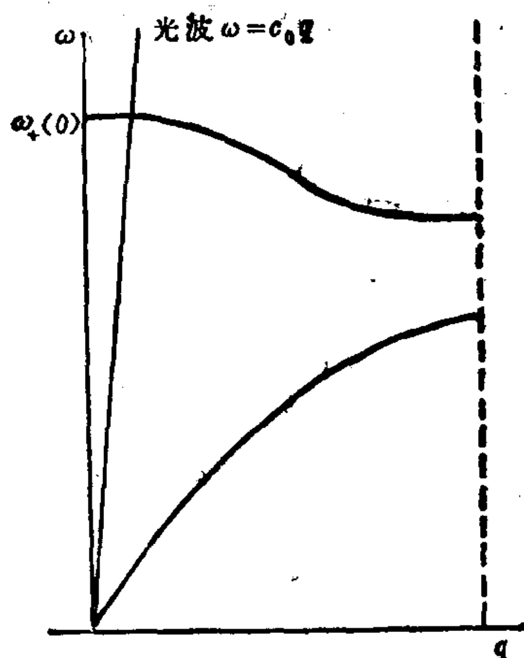


图 3-8 电磁波和光学波的共振

当十分陡峻，在图上难以和纵轴区分，示意图中把它画得较倾斜是为了便于辨认。这种情况表明，与光波共振的将是 $q\approx0$ 的长光学波。实际晶体的长光学波的 $\omega_+(0)$在 10^{13}—10^{14}/s 的范围，对应于远红外的光波。离子晶体中光学波的共振能够引起对远红外光在 $\omega\approx\omega_+$附近的强烈吸收，这是红外光谱学中一个重要的效应。正是因为长光学波的这种特点，ω_+的格波支称为光学波。有关离子晶体中的长光学波的理论，将在§ 3-5 节中做进一步的讨论。

§ 3-4 三维晶格的振动

双原子链的模型已较全面地表现了晶格振动的基本特征，这一节简单地以对比双原子链的方法来说明三维晶格的振动。

考虑原胞含有 n 个原子的复式晶格，n 个原子的质量为 m_1，$m_2, \cdots, m_n$。原胞以 $l(l_1 l_2 l_3)$ 标志，表明它位于格点

$$R(l)=l_1 a_1+l_2 a_2+l_3 a_3$$

原胞中各原子的位置用

$$R\binom{l}{1},\ R\binom{l}{2},\ \cdots,\ R\binom{l}{n}.$$

表示，偏离格点的位移则写成

$$\mu\binom{l}{1},\ \mu\binom{l}{2},\ \cdots,\ \mu\binom{l}{n}.$$

和双原子链的情形一样，可以写出一个典型原胞中的运动方程：

$$m_k \ddot{\mu}_\alpha\binom{l}{k}=\cdots \tag{3-63}$$

其中 k 标明原胞中的各原子，取值 $1,2,\cdots,n$。α 代表原子的三个位移分量，方程右端是原子位移的线性齐次函数。方程解的形式和一维完全相似，可以写成

$$\mu\binom{l}{k}=A_k e^{i\left[\omega t-R\binom{l}{k}\cdot q\right]} \tag{3-64}$$

指数函数表示各种原子的振动都具有共同的平面波的形式，q 是其波数矢量，即 $|q|$ 为波数，q 的方向指波传播的方向。$A_1(A_{1x}, A_{1y}, A_{1z})$，$A_2(A_{2x}, A_{2y}, A_{2z})$，$\cdots$ 可以是复数，表示各原子的位移分量的振幅和位相可以有区别。(3-64)实际上表示了三维晶格格波的一般形式。

同样可以证明，(3-64)代入(3-63)以后，得到以 A_{1x}，A_{1y}，$A_{1z}, \cdots, A_{nx}, A_{ny}, A_{nz}$ 为未知数的 $3n$ 个线性齐次联立方程

$$m_k \omega^2 A_{k\alpha}=\sum_{k'\beta} C_{\alpha\beta}\binom{q}{k,k'} A_{k'\beta} \tag{3-65}$$

它的有解条件是 ω^2 的一个 $3n$ 次方程式，从而给出了 $3n$ 个解 ω_j $(j=1,2,\cdots,3n)$。具体分析证明，当 $q\to 0$ 时，有三个解 $\omega_j\infty q$，

而且对这三个解 $\boldsymbol{A}_1, \boldsymbol{A}_2, \cdots \boldsymbol{A}_n$ 趋于相同，也就是说在长波极限整个原胞一齐移动．这三个解实际上与弹性波相合．另外 $(3n-3)$ 个解的长波极限描述 n 个格子之间的相对振动，并具有有限的振动频率。所以在三维晶格中，对一定的波矢 $\boldsymbol{q}$，有 3 个声学波，$(3n-3)$ 个光学波．或者说有 3 支声学波，$(3n-3)$ 支光学波．

在三维情形 $\boldsymbol{q}$ 同样受到边界条件的限制，只能取某些值而不是任意的．我们常引入所谓“$\boldsymbol{q}$ 空间”来表示边界条件所允许的 $\boldsymbol{q}$ 值，这就是说，我们把 $\boldsymbol{q}$ 看做空间的矢量，而边界条件允许的 $\boldsymbol{q}$ 值将表示为这个空间中的点子．“$\boldsymbol{q}$ 空间”以倒矢量 $\boldsymbol{b}_1, \boldsymbol{b}_2, \boldsymbol{b}_3$ 为基矢，即 $\boldsymbol{q}$ 写成

$$\boldsymbol{q} = x_1\boldsymbol{b}_1 + x_2\boldsymbol{b}_2 + x_3\boldsymbol{b}_3 \tag{3-66}$$

的形式．仍采用玻恩-卡曼边界条件，在三维情况下为

$$\begin{cases} \boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{R}_l + N_1\boldsymbol{a}_1) = \boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{R}_l) \\ \boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{R}_l + N_2\boldsymbol{a}_2) = \boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{R}_l) \\ \boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{R}_l + N_3\boldsymbol{a}_3) = \boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{R}_l) \end{cases} \tag{3-67}$$

其中 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 为晶格基矢，N_1、N_2、N_3 为沿三个基矢方向的原胞数，显然有晶体总原胞数 $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$．$\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{R}_l)$ 代表 $\boldsymbol{R}_l$ 格点上原胞的位移，(可以是 k 中任何一类原子的位移)．边界条件表示，沿着 $\boldsymbol{a}_i$ 方向，原胞的标数增加 N_i，振动情况必须相同．$(i=1, 2, 3)$．(3-67)式边界条件要求

$$\begin{cases} \boldsymbol{q} \cdot N_1\boldsymbol{a}_1 = h_1 2\pi, x_1 = \dfrac{h_1}{N_1} \\ \boldsymbol{q} \cdot N_2\boldsymbol{a}_2 = h_2 2\pi, x_2 = \dfrac{h_2}{N_2} \\ \boldsymbol{q} \cdot N_3\boldsymbol{a}_3 = h_3 2\pi, x_3 = \dfrac{h_3}{N_3} \end{cases} \tag{3-68}$$

h_1、h_2、h_3 为整数．代回(3-66)式

$$\boldsymbol{q}=\frac{h_1}{N_1}\boldsymbol{b}_1+\frac{h_2}{N_2}\boldsymbol{b}_2+\frac{h_3}{N_3}\boldsymbol{b}_3 \tag{3-69}$$

代表 $\boldsymbol{q}$ 空间均匀分布的点子，每个点子占据的 $\boldsymbol{q}$ 空间体积为

$$\frac{\boldsymbol{b}_1}{N_1}\cdot\left(\frac{\boldsymbol{b}_2}{N_2}\times\frac{\boldsymbol{b}_3}{N_3}\right)=\frac{1}{N}\times\text{倒格子原胞的体积.}$$

考虑到倒格子原胞的“体积”与正格子原胞的体积之间的关系，可以得到边界条件允许的 $\boldsymbol{q}$ 在 $\boldsymbol{q}$ 空间均匀分布的密度

$$\text{分布密度}=\frac{1}{\dfrac{\boldsymbol{b}_1}{N_1}\cdot\left(\dfrac{\boldsymbol{b}_2}{N_2}\times\dfrac{\boldsymbol{b}_3}{N_3}\right)}=\frac{Nv_0}{(2\pi)^3}=V/(2\pi)^3 \tag{3-70}$$

V 为晶体的体积.（注意，$\boldsymbol{q}$ 空间“体积”的量纲实际上是体积量纲的倒数，因此“密度”具有体积的量纲）.

从原子振动考查，$\boldsymbol{q}$ 的作用只在于确定不同原胞之间振动位相的联系，具体表现在(3-64)中的位相因子

$$e^{-i\boldsymbol{R}(l)\cdot\boldsymbol{q}}$$

如果 $\boldsymbol{q}$ 改变一个倒格子矢量 $\boldsymbol{G}_n=n_1\boldsymbol{b}_1+n_2\boldsymbol{b}_2+n_3\boldsymbol{b}_3$，($n_1,n_2,n_3$ 为整数.）则由于 $\boldsymbol{R}(l)\cdot\boldsymbol{G}_n=2\pi(l_1n_1+l_2n_2+l_3n_3)$是 2π 的整数倍，并不影响上述位相因子. 这表示为了得到所有不同的格波，也只需要考虑一定范围的 $\boldsymbol{q}$ 值. 例如，可以只考虑一个倒格子原胞中的 $\boldsymbol{q}$ 值.

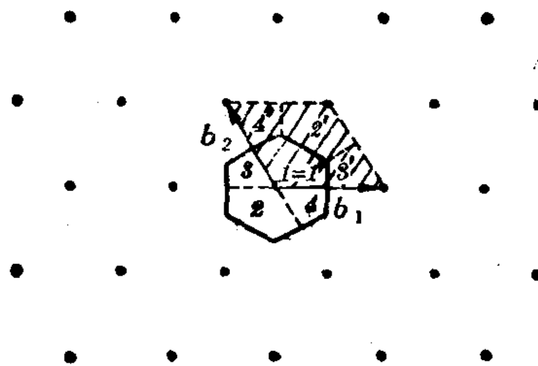


图 3-9 $\boldsymbol{q}$ 的取值范围

图(3-9)中是一个倒格子的二维示意图，可以把平行四边形原胞选为 q 的取值范围，对其它的 q 值在指定的原胞内总存在一个对应的 q，它们之间只相差一个 G_n，因而对格波的描述没有任何区别．由于边界条件允许的 q 分布密度为 $V/(2\pi)^3$，因此不同 q 的总数应当是

$$(\text{倒格子原胞体积}) \times V/(2\pi)^3 = N$$

和晶体中包含的原胞数目相同．对于每个 q 有 3 个声学波，$(3n-3)$个光学波，所以不同的格波的总数是

$$N \cdot (3 + 3n - 3) = 3nN$$

正好等于晶体 Nn 个原子的自由度．这表明，上述的格波已概括了晶体的全部振动模．

但是把 q 的取值范围选为上述倒格子原胞并不是最方便的，通常是选为第一布里渊区(也称简约布里渊区)做由原点出发的各倒格子矢量的垂直平分面，由这些平面所围成的最小体积就是第一布里渊区。在图(3-9)中也示意的画出了第一布里渊区，可以证明第一布里渊区的体积等于倒格子原胞的体积(图中示意的标出)．第一布里渊区具有环绕原点更为对称的优点．

$\omega_j(q)$ 作为 q 的函数称为晶格振动谱，或称格波的色散关系．它可以通过实验的办法测量得到，也可以根据原子间相互作用力的模型从理论上进行计算．由理论与实验的比较中获得对相互作用力的认识．共价晶体、离子晶体、金属晶体、分子晶体等由于它们的原子间相互作用力有着不同的特点，因而在格波的谱上也有相应的特征．下面我们举几个典型的例子．三维晶格中 q 是矢量，在作图时总是固定 q 的方向，一般选典型的对称轴的方向．分别画出 q 沿不同方向时 $\omega_j(q)$的变化．三维晶格还需要考虑原子位移方向与格波传播方向之间的关系，若 q 沿着晶体的一个对称轴，晶体绕这个轴转$\frac{\pi}{2}$，或$\frac{\pi}{3}$、$\frac{2}{3}\pi$ 是对称操作时，这时格波

可以分为纵波和横波，纵波原子位移平行于波的传播方向；横波原子位移垂直于波的传播方向，而且包括两个频率简并的波. 通常用 TA 表示横声学波，LA 表示纵声学波，TO 表示横光学波，LO 表示纵光学波.

图 3-10 中给出了硅的格波谱，由于金刚石结构中每个原胞含有两个原子，因而存在纵光学波和横光学波.（TA,TO 是两重简并的），可以看出长声学波极限纵波与横波有不同的波速，长光学波极限，纵波与横波有相同的频率.

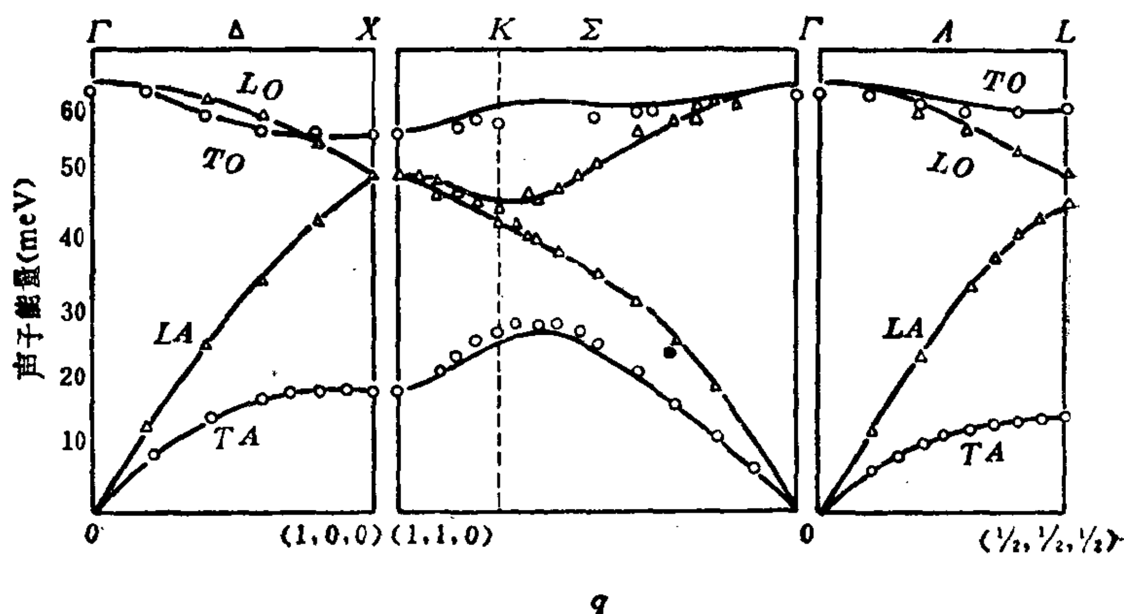


图 3-10 硅的格波谱

图(3-11)中给出了 GaAs 的格波谱，GaAs 是 III-V 族化合物，具有闪锌矿结构，它的格波谱与 Si 很相似，主要的区别在于 $q=0$ 时纵光学波与横光学波的频率是不相同的，这是离子性的反映，离子性越强，两个频率之差越大.

图(3-12)中给出了金属 Pb 的格波谱，由于它具有面心立方简单晶格结构，只有声学波. 在图中某些 q 值附近 $\omega(q)$ 函数出现

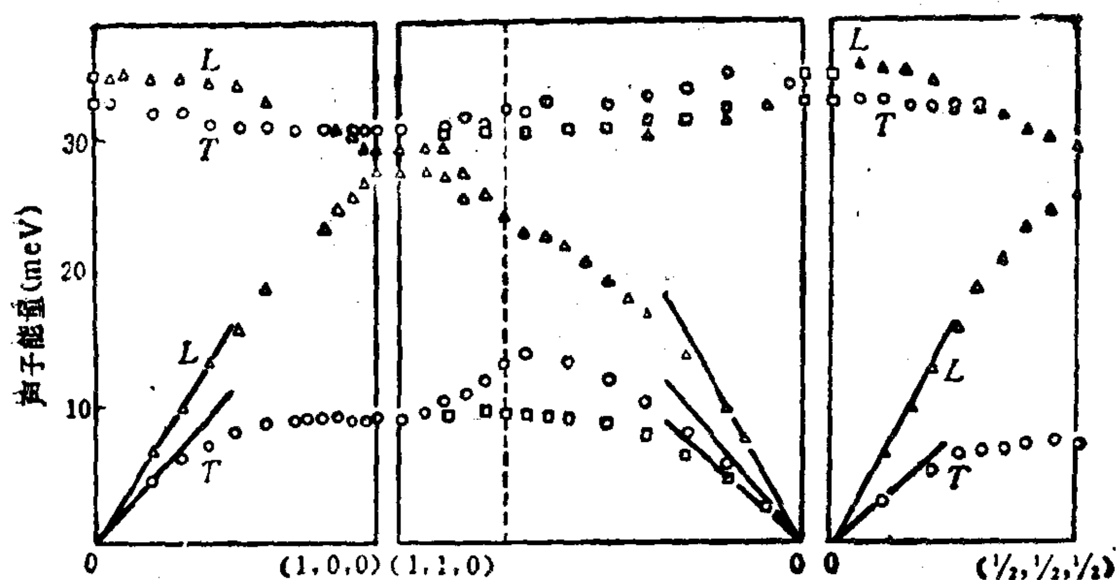


图 3-11 GaAs 的格波谱

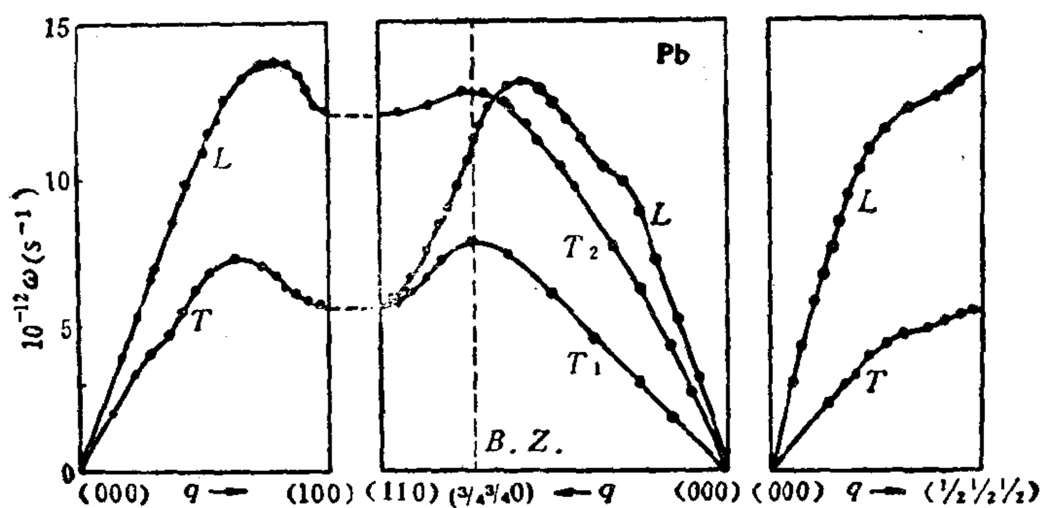


图 3-12 Pb 的格波谱

扭折，这是因为对于这些 q 值的格波与金属中电子之间耦合特别强的结果，科恩(Kohn)1959 年曾预言了与此有关的效应，故称为科恩异常。

§ 3-5 离子晶体的长光学波

一、长光学波的宏观运动方程

我们知道长声学波就是把晶体看成连续介质时的弹性波，弹性波满足在弹性理论基础之上建立的宏观运动方程. 对长声学波原胞中所有原子的位移是相同的，它对应于弹性波中的位移量，弹性波中的密度可以用单位体积中的原子质量得到. 黄昆首先提出了长光学波也可以在宏观理论的基础之上进行讨论. 长光学波与长声学波不同，正、负离子之间做相对运动，在波数矢量 $\boldsymbol{q}\to 0$ 的极限，实际上是正、负离子组成的两个格子之间的相对振动，振动中保持它们的质心不动. 为了具体，以立方晶体为例，每个原胞只含一对离子，质量分别用 M_+ 和 M_- 表示. 黄昆选择了 W 做为描述长光学波运动的宏观量

$$\boldsymbol{W}=\left(\frac{\overline{M}}{\Omega}\right)^{1/2}(\boldsymbol{\mu}_+-\boldsymbol{\mu}_-) \tag{3-71}$$

其中 $\overline{M}=\dfrac{M_+M_-}{M_++M_-}$ 为约化质量；Ω 为原胞体积；$\boldsymbol{\mu}_+$、$\boldsymbol{\mu}_-$ 为正、负离子的位移. 而且建立了下面一对宏观的方程：

$$\ddot{\boldsymbol{W}}=b_{11}\boldsymbol{W}+b_{12}\boldsymbol{E} \tag{3-72}$$

$$\boldsymbol{P}=b_{21}\boldsymbol{W}+b_{22}\boldsymbol{E} \tag{3-73}$$

这里 $\boldsymbol{P}$ 是宏观极化强度，$\boldsymbol{E}$ 是宏观电场强度. 第一个方程是决定离子相对振动的动力学方程，第二个方程表示除去正、负离子相对位移产生极化，还要考虑宏观电场存在时的附加极化；(3-72)和(3-73)中的系数不都是无关的，可以证明 $b_{12}=b_{21}$（可以从动力学系数的对称性要求得到）.

以上的唯象方程中的系数都可以通过实验来确定，在这一节的最后，将结合具体的微观模型对方程中的每一项加以说明. 首先考虑存在静电场情况下，晶体的介电极化. 在恒定的静电场下，显然正、负离子将发生相对位移 $\boldsymbol{W}$，令(3-72)中 $\ddot{\boldsymbol{W}}$ 为 0，就得到

$$\boldsymbol{W}=-\frac{b_{12}}{b_{11}}\boldsymbol{E}$$

再代入(3-73)式，得

$$\boldsymbol{P}=b_{12}\boldsymbol{W}+b_{22}\boldsymbol{E}=\left(b_{22}-\frac{b_{12}^2}{b_{11}}\right)\boldsymbol{E} \tag{3-74}$$

从静电学知道

$$\boldsymbol{D}=\varepsilon_0\boldsymbol{E}+\boldsymbol{P}=\varepsilon(0)\varepsilon_0\boldsymbol{E}$$

或

$$\boldsymbol{P}=[\varepsilon(0)-1]\varepsilon_0\boldsymbol{E} \tag{3-75}$$

其中 ε_0 为真空电容率，$\varepsilon(0)$为静电介电常数. 与(3-74)式比较得

$$[\varepsilon(0)-1]\varepsilon_0=b_{22}-\frac{b_{12}^2}{b_{11}} \tag{3-76}$$

再看很高频电场情况下的介电极化，如果电场的频率远高于晶格振动频率，则晶格位移跟不上电场的变化，有$\boldsymbol{W}=0$，结果由(3-73)得到

$$\boldsymbol{P}=b_{22}\boldsymbol{E}$$

用与以上相同的办法，和介电常数的定义相比较，得到

$$[\varepsilon(\infty)-1]\varepsilon_0=b_{22} \tag{3-77}$$

其中 $\varepsilon(\infty)$为高频介电常数. 把(3-77)代入(3-76)得

$$[\varepsilon(0)-\varepsilon(\infty)]\varepsilon_0=-\frac{b_{12}^2}{b_{11}} \tag{3-78}$$

下面我们讨论长光学振动时将看到

$$-b_{11}=\omega_0^2$$

ω_0 为横长光学波的频率，可以从晶格的红外吸收谱中测量得到. 因而我们有

$$\begin{cases} b_{11}=-\omega_0^2 \\ b_{12}=b_{21}=[\varepsilon(0)-\varepsilon(\infty)]^{1/2}\varepsilon_0^{1/2}\omega_0 \\ b_{22}=[\varepsilon(\infty)-1]\varepsilon_0 \end{cases} \tag{3-79}$$

二、长光学波的横波频率 ω_{TO} 与纵波频率 ω_{LO}

在考虑有带电粒子的晶格振动时，必须考虑它们之间的电磁相互作用. 一般往往只限于计算它们之间的库仑作用. 对于长光

学波，可以用以上的唯象方程求解晶格振动．在这样的宏观理论中，把静电学方程与唯象方程的介电极化结合起来，就相当于考虑了电荷之间的库仑作用．下面就在这个基础上，求解长光学波振动．

在立方晶体中长光学波有横波和纵波，其 $\boldsymbol{W}$ 可以分别用 $\boldsymbol{W}_T$ 和 $\boldsymbol{W}_L$ 表示，则有

$$\nabla\cdot\boldsymbol{W}_T=0,\quad \nabla\cdot\boldsymbol{W}_L\neq 0 \tag{3-80}$$

$$\nabla\times\boldsymbol{W}_L=0,\quad \nabla\times\boldsymbol{W}_T\neq 0 \tag{3-81}$$

加之电场满足静电方程

$$\begin{cases}\nabla\cdot\boldsymbol{D}=\nabla\cdot(\varepsilon_0\boldsymbol{E}+\boldsymbol{P})=0 & (3\text{-}82)\\ \nabla\times\boldsymbol{E}=0 & (3\text{-}83)\end{cases}$$

把(3-72)式取旋度，并利用(3-73)和(3-83)，有

$$\frac{d^2\boldsymbol{W}_T^2}{dt^2}=b_{11}\boldsymbol{W}_T \tag{3-84}$$

可知

$$\omega_{T0}^2=\omega_0^2=-b_{11} \tag{3-85}$$

若对(3-72)式取散度，并利用(3-80)和(3-82)，得

$$\frac{d^2\boldsymbol{W}_L}{dt^2}=b_{11}\boldsymbol{W}_L+b_{12}\boldsymbol{E} \tag{3-86}$$

而对(3-73)式取散度有

$$\nabla\cdot\boldsymbol{P}=b_{12}\nabla\cdot\boldsymbol{W}+b_{22}\nabla\cdot\boldsymbol{E}$$

把(3-83)式代入

$$\nabla\cdot\boldsymbol{W}_L=-\frac{\varepsilon_0+b_{22}}{b_{12}}\nabla\cdot\boldsymbol{E}$$

因而有：

$$\boldsymbol{W}_L=-\frac{\varepsilon_0+b_{22}}{b_{12}}\boldsymbol{E}$$

代入(3-86)

$$\frac{d^2 W_L}{dt^2}=\left(b_{11}-\frac{b_{12}^2}{\varepsilon_0+b_{22}}\right)W_L \tag{3-87}$$

前面证明了 $b_{22}=\varepsilon_0[\varepsilon(\infty)-1]$；$-\frac{b_{12}^2}{b_{11}}=\varepsilon_0[\varepsilon(0)-\varepsilon(\infty)]$； 且有 $\omega_0^2=-b_{11}$，代入(3-87)式有：

$$\frac{d^2 W_L}{dt^2}=-\left[\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}\right]\omega_0^2 W_L$$

即

$$\omega_{Lo}^2=\left[\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}\right]\omega_0^2$$

因此有

$$\frac{\omega_{Lo}}{\omega_{To}}=\left[\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}\right]^{1/2} \tag{3-88}$$

这(3-88)式称作 LST(Lyddano-Sachs-Teller) 关系，是一个很重要的结果. 由于一般来说静电介电常数 $\varepsilon(0)$ 总是大于高频介电常数 $\varepsilon(\infty)$，所以长光学纵波的频率 ω_{Lo} 总是大于长光学横波的频率 ω_{To}，这是因为在离子性晶体中长光学波产生极化电场，增加了纵波的恢复力，从而提高了纵波的频率. 极化电场的大小显然是与正、负离子的有效电荷量 q^* 有关，一般说来，有效电荷量越大，ω_{Lo} 与 ω_{To} 之差越大，可以用$(\omega_{Lo}^2-\omega_{To}^2)$来估算有效电荷量. 而对于非离子性晶体，像金刚石，系数 b_{12} 为零，则有 $\omega_{Lo}=\omega_{To}$

三、长光学波振动的原子理论

前面基于唯象的方程(3-72)和(3-73)讨论了离子晶体的长光学波振动，现在从一般的原子理论角度具体讨论一下这一对唯象的方程.

离子晶体的极化有两方面的贡献，一方面是原胞中正、负离子的相对位移，有电偶极矩

$$q^*(\mu_+-\mu_-)$$

q^* 表示有效电荷. 由于讨论的是长光学波，在一个相当大的范围

内，μ_+、μ_- 可以看成是相同的，于是相应的宏观极化强度

$$\boldsymbol{P}_{\text{位移}}=\frac{1}{\Omega}q^*(\boldsymbol{\mu}_+-\boldsymbol{\mu}_-) \tag{3-89}$$

Ω 为原胞的体积，另一方面，正离子和负离子本身在外电场作用下也会发生极化，这是由于电场影响电子轨道运动，使电子的平均电荷分布（电子云）发生畸变所引起的．一般来讲，极化电偶极矩正比于电场，比例系数 α 称为极化率．若用 α_+、α_-分别表示正离子、负离子的极化率，$\boldsymbol{E}_{ef}^{(+)}$、$\boldsymbol{E}_{ef}^{(-)}$ 表示作用于它们上的电场，在长波时，相应的宏观极化强度

$$\boldsymbol{P}_{\text{极化}}=\frac{1}{\Omega}(\alpha_+\boldsymbol{E}_{ef}^{(+)}+\alpha_-\boldsymbol{E}_{ef}^{(-)}) \tag{3-90}$$

而晶体的总极化强度

$$\boldsymbol{P}=\boldsymbol{P}_{\text{极化}}+\boldsymbol{P}_{\text{位移}} \tag{3-91}$$

在分析固体中一个离子（或原子）极化时，不仅需要考虑外界所产生的电场，而且，还必须考虑到固体中其它离子（或原子）极化所产生的电场．因此，作用在离子（原子）上的有效场并不等于宏观电场．可以想象围绕离子（原子）做一个半径R足够大的球，球外离子极化的影响可以当做连续的极化介质用宏观的方法来处理；球内离子极化所产生的场与离子的分布情况有关，必须结合具体情况进行计算．当晶体为立方晶体时情况特别简单，可以证明，这时球内离子极化所产生的场恰好相互抵消，而球外可以看成是各向同性的连续介质，球面上各处的极化强度是一样的 $\boldsymbol{P}$，球面的面电荷在球心处的电场为$\frac{1}{3\varepsilon_0}\boldsymbol{P}$ 因而

$$\boldsymbol{E}_{ef}=\boldsymbol{E}+\frac{1}{3\varepsilon_0}\boldsymbol{P} \tag{3-92}$$

$\boldsymbol{E}$ 表示宏观电场强度，$\frac{1}{3\varepsilon_0}\boldsymbol{P}$ 又称为退极化场．把(3-89)、(3-90)和(3-92)代入(3-91)式

$$\boldsymbol{P}=\frac{q^*}{\Omega}(\boldsymbol{\mu}_+-\boldsymbol{\mu}_-)+\frac{1}{\Omega}(\alpha_++\alpha_-)\left(\boldsymbol{E}+\frac{1}{3\varepsilon_0}\boldsymbol{P}\right)$$

经过整理

$$\boldsymbol{P}=\frac{1}{\Omega}\frac{1}{1-\frac{1}{3\varepsilon_0}\frac{\alpha_++\alpha_-}{\Omega}}\{q^*(\boldsymbol{\mu}_+-\boldsymbol{\mu}_-)+(\alpha_++\alpha_-)\boldsymbol{E}\} \quad (3\text{-}93)$$

考虑到

$$\boldsymbol{W}=\left(\frac{\overline{M}}{\Omega}\right)^{\frac{1}{2}}(\boldsymbol{\mu}_+-\boldsymbol{\mu}_-)$$

可以得到

$$\boldsymbol{P}=b_{21}\boldsymbol{W}+b_{22}\boldsymbol{E}$$

其中

$$b_{21}=\frac{q^*/(\overline{M}\Omega)^{1/2}}{1-\frac{1}{3\varepsilon_0}\frac{\alpha_++\alpha_-}{\Omega}} \quad (3\text{-}94)$$

$$b_{22}=\frac{(\alpha_++\alpha_-)/\Omega}{1-\frac{1}{3\varepsilon_0}\frac{\alpha_++\alpha_-}{\Omega}} \quad (3\text{-}95)$$

我们记得长光学波基本上就是正、负离子之间的相对运动，有

$$M_+\frac{d^2\boldsymbol{\mu}_+}{dt^2}=-k(\boldsymbol{\mu}_+-\boldsymbol{\mu}_-)+q^*\boldsymbol{E}_{ef}^{(+)} \quad (3\text{-}96)$$

$$M_-\frac{d^2\boldsymbol{\mu}_-}{dt^2}=-k(\boldsymbol{\mu}_--\boldsymbol{\mu}_+)-q^*\boldsymbol{E}_{ef}^{(-)} \quad (3\text{-}97)$$

k 是联系正、负离子的弹性恢复力系数.(3-96)式乘以M_-，(3-97)式乘以M_+，然后相减，并引入约化质量，可以得到

$$\overline{M}\frac{d^2}{dt^2}(\boldsymbol{\mu}_+-\boldsymbol{\mu}_-)=-k(\boldsymbol{\mu}_+-\boldsymbol{\mu}_-)+q^*E_{ef}$$

$$=-k(\boldsymbol{\mu}_+-\boldsymbol{\mu}_-)+q^*\left(\boldsymbol{E}+\frac{1}{3\varepsilon_0}\boldsymbol{P}\right) \quad (3\text{-}98)$$

把 $\boldsymbol{P}$ 用(3-93)式代换，

$$\bar{M}\frac{d^2}{dt^2}(\mu_+-\mu_-)=\left[-k+\frac{\frac{1}{3\varepsilon_0}\frac{(q^*)^2}{\Omega}}{1-\frac{1}{3\varepsilon_0}\frac{\alpha_++\alpha_-}{\Omega}}\right](\mu_+-\mu_-)$$

$$+\left(\frac{q^*}{1-\frac{1}{3\varepsilon_0}\frac{\alpha_++\alpha_-}{\Omega}}\right)\boldsymbol{E}$$

亦可以写成(3-72)式的形式

$$\frac{d^2\boldsymbol{W}}{dt^2}=b_{11}\boldsymbol{W}+b_{12}\boldsymbol{E}$$

其中

$$b_{11}=-\frac{k}{\bar{M}}+\frac{\frac{1}{3\varepsilon_0}\frac{(q^*)^2}{\Omega\bar{M}}}{1-\frac{1}{3\varepsilon_0}\frac{\alpha_++\alpha_-}{\Omega}} \tag{3-99}$$

$$b_{12}=\frac{\frac{q^*}{(\bar{M}\Omega)^{\frac{1}{2}}}}{1-\frac{1}{3\varepsilon_0}\frac{\alpha_++\alpha_-}{\Omega}}=b_{21} \tag{3-100}$$

至此，我们建立了(3-72)和(3-73)式这一对基本方程.

四、离子晶体的光学性质

正负离子间的相对振动产生一定的电偶极矩，从而可以和电磁波相互作用，引起在远红外光区域的强烈吸收. 可以用唯象方程讨论这种光吸收现象，在运动方程中引入耗散项，表达能量的损耗，则有

$$\frac{d^2\boldsymbol{W}}{dt^2}=b_{11}\boldsymbol{W}+b_{12}\boldsymbol{E}-r\frac{d\boldsymbol{W}}{dt}. \tag{3-101}$$

其中右端最后一项就是耗散项，r 是一个正值的系数. 取复数形式的解：

$$\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}_0e^{-i\omega t}$$

$$W = W_0 e^{-i\omega t}$$

代入(3-101)得

$$-\omega^2 W = (b_{11} + ir\omega) W + b_{12} E$$

$$W = \frac{b_{12}}{-b_{11} - \omega^2 - i\omega r} E \tag{3-102}$$

把(3-102)代入(3-73)式

$$P = \left[\frac{b_{12}^2}{-b_{11} - \omega^2 - i\omega r} + b_{22} \right] E \tag{3-103}$$

把上面求得的 b_{11}, b_{12}, b_{22} 的式子代入上式，并利用 $D = \varepsilon_0 (E + P) = \varepsilon(\omega) \varepsilon_0 E$，就得到

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega r} \cdot \omega_0^2 \tag{3-104}$$

(3-104) 右边第二项便是晶格振动对晶体介电常数的贡献. 介电常数可以分为实部和虚部

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 r^2} [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \omega_0^2$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega r}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 r^2} [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \omega_0^2$$

吸收功率正比于介电常数的虚部，可以看出在 $\omega = \omega_0$ 处有一个吸收峰，宽度为ωr。这意味着横波的光波激励了横光学波的格波。这种离子振动所引起的共振吸收，早已在实验中发现，频率一般是在较长的红外波段. 图 3-13 表示与这种光振吸收相联系的选择性反射的实验结果与适当选择阻尼系数γ 的理论计算结果的比较. 这种选择性反射的现象被用于产生单色的长红外线。

五、极化激元

在上面的讨论中，假定了晶体中的电场只是库仑作用引起的，因而有 $\nabla \times E = 0$，即 E 为无旋的矢量场. 严格讲，离子晶体长光学波的振动必然伴随交变的电磁场，严格的理论应当以麦克斯韦的电磁方程代替前面采用的静电方程. 这样把电磁方程和晶格的

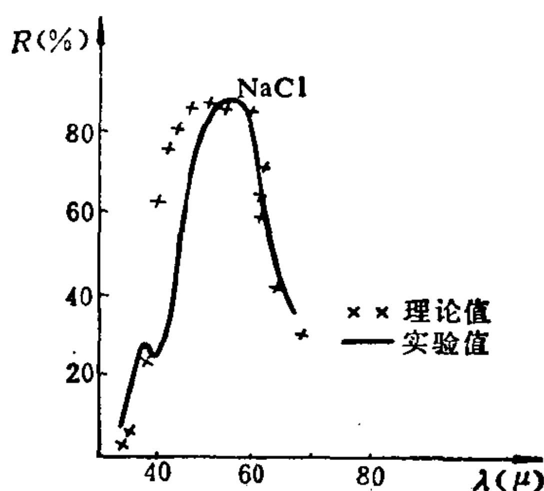


图 3-13　红外选择反射

唯象方程结合以后，实际上所研究的对象就成为晶格的长光学振动和电磁场相耦合的系统，通过求解得到的振动模实际上代表了格波和光波的耦合振动模．黄昆在 1951 年首先提出了这个概念，并且对这种耦合模的性质进行了系统的分析．后来证明不仅格波有这样的耦合模式，另外如等离子振荡、激子、自旋波等也都有类似的现象，统称为极化激元．

我们同时写出描写光波的麦克斯韦方程组和晶格的唯象方程如下：

$$
\begin{aligned}
&\nabla\times\boldsymbol{E}=-\mu_0\frac{\partial\boldsymbol{H}}{\partial t}\\
&\nabla\times\boldsymbol{H}=\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_0\boldsymbol{E}+\boldsymbol{P})\\
&\nabla\cdot\boldsymbol{D}=0\\
&\nabla\cdot\boldsymbol{H}=0\\
&\frac{\partial^2\boldsymbol{W}}{\partial t^2}=b_{11}\boldsymbol{W}+b_{12}\boldsymbol{E}\\
&\boldsymbol{P}=b_{12}\boldsymbol{W}+b_{22}\boldsymbol{E}
\end{aligned}
\tag{3-105}
$$

设解的形式为

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{W}&=\boldsymbol{W}_0\exp[i(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)]\\
\boldsymbol{P}&=\boldsymbol{P}_0\exp[i(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)]\\
\boldsymbol{E}&=\boldsymbol{E}_0\exp[i(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)]\\
\boldsymbol{H}&=\boldsymbol{H}_0\exp[i(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)]
\end{aligned}
\tag{3-106}
$$

代入上述六个方程,得

$$
\begin{gathered}
\boldsymbol{q}\times\boldsymbol{E}_0=\mu_0\omega\boldsymbol{H}_0\\
\boldsymbol{q}\times\boldsymbol{H}_0=-\omega(\varepsilon_0\boldsymbol{E}_0+\boldsymbol{P}_0)\\
\boldsymbol{q}\cdot(\varepsilon_0\boldsymbol{E}_0+\boldsymbol{P}_0)=0\\
\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{H}_0=0\\
-\omega^2\boldsymbol{W}_0=b_{11}\boldsymbol{W}_0+b_{12}\boldsymbol{E}_0\\
\boldsymbol{P}_0=b_{12}\boldsymbol{W}_0+b_{22}\boldsymbol{E}_0
\end{gathered}
\tag{3-107}
$$

从后两式可得

$$
\boldsymbol{P}_0=\left[-\frac{b_{12}^2}{b_{11}+\omega^2}+b_{22}\right]\boldsymbol{E}_0 \tag{3-108}
$$

代入(3-107)式中的第3式得到

$$
(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{E}_0)\left[\varepsilon_0+b_{22}-\frac{b_{12}^2}{b_{11}+\omega^2}\right]=0 \tag{3-109}
$$

这时有两种情况:

(1) 纵波: $\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{E}_0\neq 0$ 有

$$
\varepsilon_0+b_{22}-\frac{b_{12}^2}{b_{11}+\omega^2}=0
$$

与前面(3-102)式类比,这就意味着

$$
\omega_{Lo}^2=\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}\omega_0^2
$$

得到 LST 关系。

(2) 横波: $\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{E}_0=0$,即 $\boldsymbol{q}\perp\boldsymbol{E}_0$

而且由(3-107)式知道 $\boldsymbol{q},\boldsymbol{E}_0,\boldsymbol{H}_0$ 三者是相互垂直的,所以有:

$$
qE_0=\mu_0\omega H_0 \tag{3-110}
$$

$$qH_0=\omega(\varepsilon_0 E_0+P_0)=\omega\left[\varepsilon_0+b_{22}-\frac{b_{12}^2}{b_{11}+\omega^2}\right]E_0$$

(3-111)

这两个式子联立，求得

$$\frac{q^2}{\mu_0\omega}=\omega\left(\varepsilon_0+b_{22}-\frac{b_{12}^2}{b_{11}+\omega^2}\right) \tag{3-112}$$

把(3-79)式代入可以得到

$$\frac{c^2}{\omega^2}q^2=\varepsilon(\infty)+\frac{\varepsilon(0)-\varepsilon(\infty)}{\omega_0^2-\omega^2}\omega_0^2 \tag{3-113}$$

其中利用真空磁导率 μ_0 与真空电容率 ε_0 之积 $\mu_0\varepsilon_0=\frac{1}{c^2}$，$c$ 为真空中的光速。解得

$$\omega_{\pm}=\frac{1}{2\varepsilon(\infty)}\{(\varepsilon(0)\omega_0^2+c^2q^2)\pm\sqrt{(\varepsilon(0)\omega_0^2+c^2q^2)^2-4\ \omega_0^2c^2q^2\varepsilon(\infty)}\}$$

(3-114)

这两支解的图示于图(3-14)中，ω_+ 是取 + 号的一支，ω_- 是取 − 号

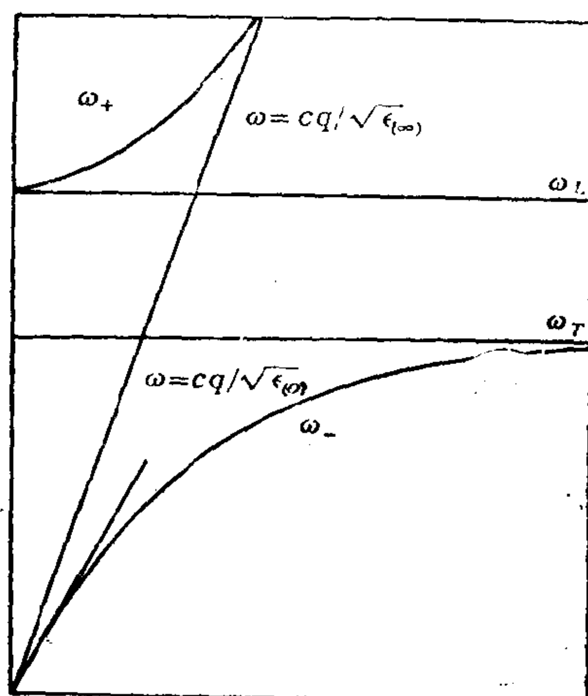


图 3-14 离子晶体中长光学横波与光子的耦合模

的一支.

就象已指出的,这里的解是考虑了格波与电磁波的耦合.格波产生晶体的极化,极化与电磁波相互作用,两种波(格波和电磁波)互相耦合出来新的耦合波模式. 在 $\boldsymbol{q}\to 0$ 时,ω_- 趋于 $cq/\sqrt{\varepsilon(0)}$ 这是低频(低于晶格振动频率)电磁波;ω_+趋于ω_{LO},它就是晶体中的纵光学波,是纯的振动模式. 当$|\boldsymbol{q}|$很大时,ω_+ 趋于 $cq/\sqrt{\varepsilon(\infty)}$ 这是高频电磁波,而 ω_- 趋于 ω_{TO} 是横光学波,也是纯的格波模式. 只有在中间,即 $\omega=cq/\sqrt{\varepsilon(\infty)}$与 $\omega=cq/\sqrt{\varepsilon(0)}$这两根线与 $\omega=\omega_{LO}$ 和 $\omega=\omega_{TO}$ 相交的区域附近,耦合很强,出现的是电磁波与格波的混合模式. $\omega_{TO}<\omega<\omega_{LO}$ 是"禁止区",在这区域中将不会有电磁波能在晶体中传播。

§ 3-6 确定晶格振动谱的实验方法

晶格振动频率与波数矢量之间的函数关系 $\omega(\boldsymbol{q})$,称为格波的色散关系,也称为晶格振动谱. 晶体的许多性质和函数 $\omega(\boldsymbol{q})$ 有关,因此确定晶格振动谱是很重要的. 可以利用波与格波的相互作用,以实验的方法直接测定 $\omega(\boldsymbol{q})$. 最重要的实验方法是中子的非弹性散射,即利用中子的德布洛依波与格波的相互作用. 另外还有X射线散射、光的散射等. 在这里将主要介绍中子的非弹性散射.

设想有一束动量为 $\boldsymbol{p}$、能量为$E=\dfrac{p^2}{2M_n}$的中子流入射到样品上,由于中子仅仅和原子核之间有强的相互作用,因此它可以毫无困难地穿过晶体,而以动量 $\boldsymbol{p}'$、能量 $E'=\dfrac{p'^2}{2M_n}$射出. 在中子流穿过晶体时,格波振动可以引起中子的非弹性散射,这种非弹性散射也可以看成是吸收或发射声子的过程. 散射过程首先要满足能量守恒关系,即

$$\frac{p'^2}{2M_n}-\frac{p^2}{2M_n}=\pm\hbar\omega(\boldsymbol{q}) \qquad (3\text{-}115)$$

$\hbar\omega(\boldsymbol{q})$ 表示声子的能量，"+"号和"−"号分别表示吸收和发射声子的过程. 散射过程同时要满足准动量守恒关系

$$\boldsymbol{p}'-\boldsymbol{p}=\pm\hbar\boldsymbol{q}+\hbar\boldsymbol{G}_n \qquad (3\text{-}116)$$

其中 $\boldsymbol{G}_n=n_1\boldsymbol{b}_1+n_2\boldsymbol{b}_2+n_3\boldsymbol{b}_3$ 为倒格子矢量，$\hbar\boldsymbol{q}$ 称为声子的准动量. 需要强调指出，一般来说，声子的准动量并不代表真实的动量，只是它的作用类似于动量. 如(3-116)式所表示的那样，在中子吸收和发射声子的过程中，存在类似于动量守恒的变换规律，但是，多出 $\hbar\boldsymbol{G}_n$ 项. 动量守恒是空间均匀性（或者称为完全的平移不变性）的结果，而上述准动量守恒关系实际上是晶格周期性（或者称为晶格的平移不变性）的反映. 一方面，由于晶格也具有一定的平移对称性（以布拉伐格子标志），因而存在与动量守恒相类似的变换规律；另一方面，由于晶格平移对称性与完全的平移对称性相比，对称性降低了，因而变换规则与动量守恒相比，条件变弱了，可以相差 $\hbar\boldsymbol{G}_n$.

如果我们固定入射中子流的动量 $\boldsymbol{p}$（和能量 E），测量出不同散射方向上散射中子流的动量 $\boldsymbol{p}'$（即能量 E'），就可以根据能量守恒和准动量守恒关系确定出格波的波矢 $\boldsymbol{q}$ 以及能量 $\hbar\omega(\boldsymbol{q})$. 图 3-15 中示意地画出了一个典型的中子散射谱仪的结构，叫做三轴中子谱仪. 中子源是反应堆中产生出来的慢中子流，单色器是一块单晶，利用它的布喇格反射产生单色的动量为 $\boldsymbol{p}$ 的中子流，经过准直器入射到样品上. 随后再经过的准直器是用来选择散射中子流的方向的，分析器也是一块单晶，利用它的布喇格反射来决定散射中子流的动量值（即能量）. 利用中子散射谱仪测定晶格振动谱的工作开始于 50 年代初，但因一般的反应堆中子流密度太小，使实验工作受到很大限制. 近些年来高通量的中子反应堆（流量大于 $10^{14}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$）比较普遍后，这种方法才取得了许多有意义的

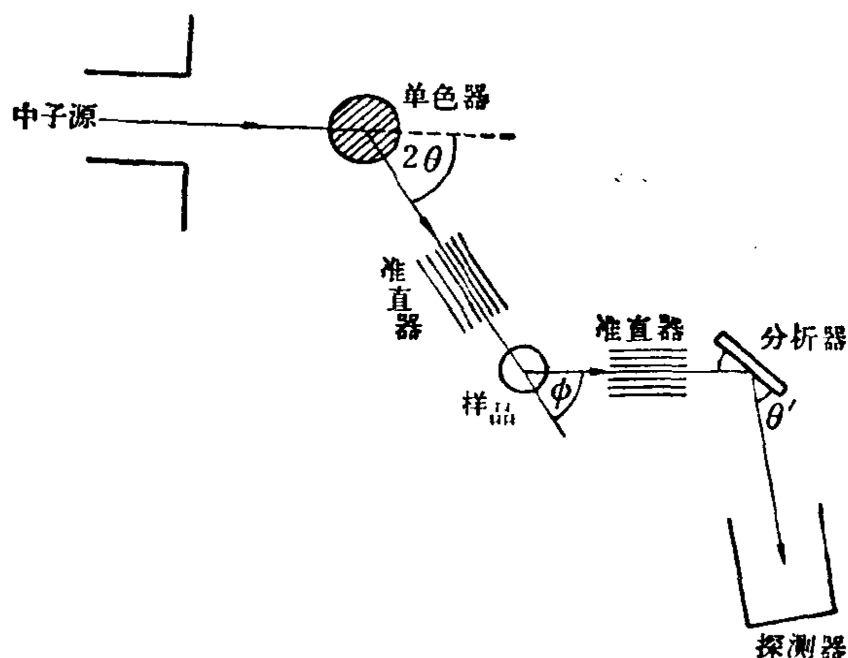


图 3-15　中子谱仪结构示意图

结果．由于中子的能量一般为 0.02—0.04 eV，与声子的能量是同数量级；中子的德布洛依波长 $\hbar/mv$ 约为 $2-3\times10^{-8}$cm，正好是晶格常数的数量级，因此，提供了确定格波 $\boldsymbol{q}$，ω 的最有利条件．已经对相当多的晶体进行了中子非弹性散射的研究．但中子非弹性散射也有局限性，例如固态氦-III，氦-III 的原子核对中子有很大的俘获截面，而形成氦-IV．因而无法获得它的中子的散射谱．

当光通过固体时，也会与格波相互作用，而发生散射．介质折射率的变化（或者说介质极化率的变化）是引起光散射的原因．晶格振动的声学波和光学波都会产生折射率的变化．散射过程中也要满足能量守恒和准动量守恒关系，对于一级谱（单声子过程）有：

$$\hbar\omega'-\hbar\omega_i=\pm\hbar\omega(\boldsymbol{q}) \tag{3-117}$$

$$\hbar\boldsymbol{k}'-\hbar\boldsymbol{k}=\pm\hbar\boldsymbol{q}+\hbar\boldsymbol{G}_n \tag{3-118}$$

其中 $\boldsymbol{k}$，$\hbar\omega$ 代表入射光的波数矢量和能量，$\boldsymbol{k}'$ 和 $\hbar\omega'$ 代表散射光的波数矢量和能量．同样如果固定入射光，而测量不同方向散射光的频率，就可以得到声子的频率和波数矢量．但由于一般可见

光范围，$|\boldsymbol{k}|$只有 10^5cm^{-1} 的量级，因此相互作用的声子的波数矢量$|\boldsymbol{q}|$也是在 10^5cm^{-1} 的量级，从晶体布里渊区来看，它们只是在布里渊区中心附近很小一部分区域内的声子，即长波声子．（这时在(3-16)式表示的准动量守恒的关系中，倒格矢 $\boldsymbol{G}_n$ 只能为零）这就使得用光散射的办法测定的晶格振动谱只能是长波附近很小的一部分声子，与中子非弹性散射相比这是一个根本的缺点．当光与声学波相互作用，散射光的频率移动$|\omega'-\omega|$很小，大约在 10^7—3×10^{10} 赫，称为布里渊散射；当光与光学波相互作用，频率移动大约在 3×10^{10}—3×10^{13} 赫，称为喇曼散射．通常又把散射频率低于入射频率的情况叫斯托克斯散射；把散射频率高于入射频率的情况叫反斯托克斯散射．前者对应发射声子的过程，后者对应吸收声子的过程．在图 3-16 中示出这两种过程．

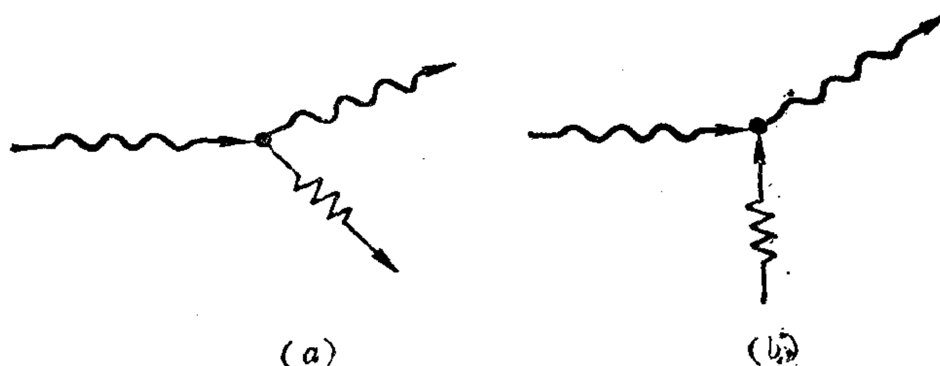


图 3-16 光子的喇曼散射，伴随着一个声子的发射或吸收．
(*a*) 斯托克斯散射；(*b*) 反斯托克斯散射

也可以利用X射线的散射，测定晶格振动谱，其原理是相同的．X射线的波数矢量与晶体倒格子矢量同数量级，因此测量的范围可以遍及整个布里渊区，而不是局限在布里渊区中心附近．但是X射线的能量($\sim10^4$ eV)远大于声子的能量($\sim10^{-2}$eV)，实际上用能量守恒关系确定声子的能量是很困难的．

§ 3-7 局域振动

前面我们讨论了理想完整晶体的晶格振动，指出其本征振动模是一系列格波，每一个格波描述的是晶体中所有原子的一种集体运动，所以说格波是可以在整个晶体中传播的．当晶体中存在有杂质(或缺陷)时，就可能产生局域振动，这种局域振动只是局限在杂质(或缺陷)附近，其振幅随着与杂质(或缺陷)的距离增大而指数的衰减．

仍然从简化的特例——一维单原子链入手．已知一维单原子链原子质量为 M，间距为 a，其格波解的色散关系为：

$$\omega=2\sqrt{\frac{\beta}{M}}\left|\sin\left(\frac{1}{2}aq\right)\right|$$

格波振动频率取值在 0 和 $\omega_m=2\sqrt{\frac{\beta}{M}}$之间，构成一个频带．若有一个质量为 M'的杂质原子替代了一维单原子链本身原子的位置，近似假定力常数是不变的．可以解出，杂质对整个频谱的影响是很小的，但会出现局域振动模．如果杂质原子比所替代的原子质量轻时，即 $M'<M$，就会出现新的局域振动，其频率 ω_l 比原来格波振动的最高频率 ω_m更高，如图 3-17 所示，在原有的频带之上出

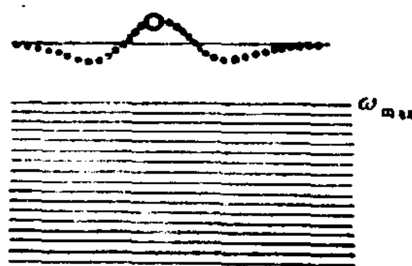


图 3-17 晶格振动的局域模

现了新的频率，称为高频模．若定义

$$\delta=\frac{M-M'}{M}$$

表示杂质原子质量与本身原子质量之差，则有

$$\omega_I=\frac{\omega_m}{\sqrt{1-\delta^2}} \qquad (3\text{-}119)$$

也就是说，局域模的频率随 M' 的减小而增高，而且可以证明随 M' 的减小，局域振动在空间的扩展程度也要随之减小。

对于三维的单原子简单晶格，情况是完全类似的，当然局域振动频率 ω_I 与 δ 之间的关系就要变得比较复杂了。

当杂质原子比所替代的原子质量重时，即 $M'>M$，将会出现共振模，这是一种准局域的振动．实际上，这时与杂质原子相联系的振动的特征频率落在了频带之中，这种频率的振动模虽不是局域的，但是在杂质附近表现的特别强．如图 3-18 所示．

如果晶体原胞中有多于一个原子，格波振动就不仅有声学支，还有光学支，它们分别形成频带，在频带之间可能有带隙，或者称为频隙．这时晶体中的杂质或缺陷可能引入一些新的振动模式频率落在频隙之中，称为隙模．若以一维双原子为例，两种原子的质量

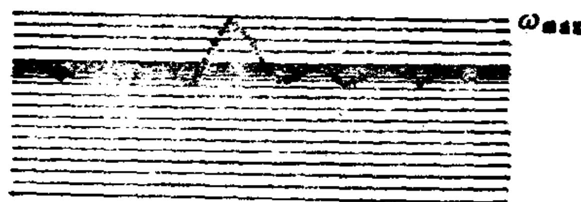


图 3-18　晶格振动的共振模

分别为 M_1 和 M_2，且 $M_2>M_1$，设杂质原子的质量为 M'，当杂质原子替代 M_1 原子（轻的）位置时，若 $M'>M_1$ 就会出现隙模；若 $M'<M_1$ 则出现高频模．当杂质原子替代 M_2 原子（重的）位置时，若 $M'<M_2$ 也会出现隙模；$M'>M_2$ 则出现共振模．

实际晶体中局域振动比上述的简单模型要复杂．在实际晶体中局域的或准局域的振动模都曾有多方面的实验证实，这些局域振动的频率在红外光的频率范围，存在有红外吸收，而近年来红外技术的研究有了很大的发展．例如硅中的硼形成高频模；GaP 中的氮替代磷出现高频模；KI 中的氯替代碘产生的隙模；KCl 中的银形成的共振模等等．图 3-19 中给出了 KCl 中的杂质银形成的低频共振模引起的远红外吸收峰．

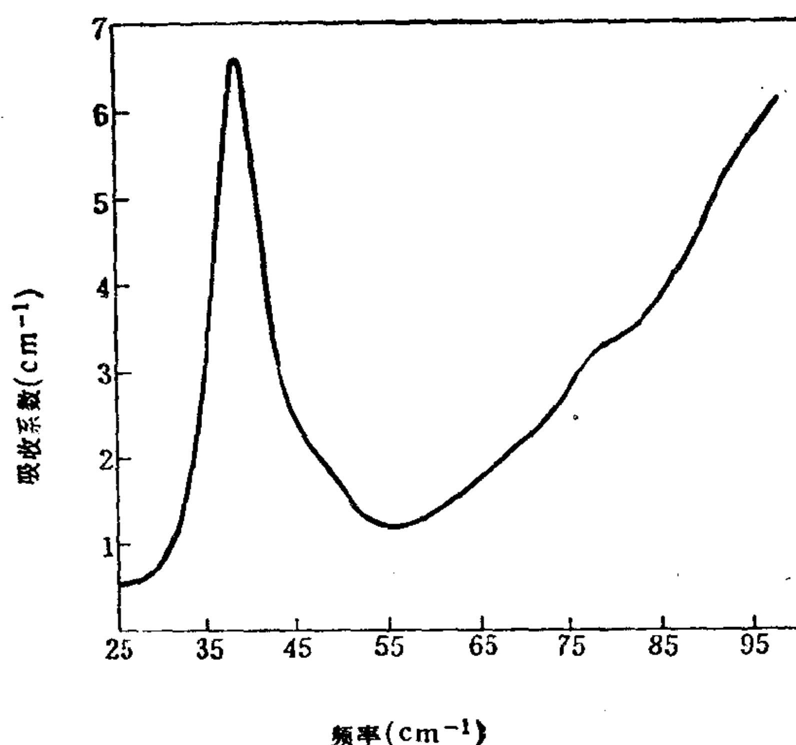


图 3-19　KCl 中 Ag 杂质的低频共振模远红外光吸收

晶体的表面或界面会出现另一种形式的局域振动，它是一种局限在表面附近的波，这种波的传播方向沿着表面，其振幅随着与垂直表面距离的增加而指数下降．这种模式的波从数学表达式来看，它的波矢平行表面的分量是实数，垂直表面的分量是复数．表面晶格的重构现象，表面力常数的变化，表面原子的吸附情况等等，都会影响到表面局域振动，因而表面波的研究是表面

物理的一个重要方面.

§ 3-8 晶格热容的量子理论

固体中讨论的热容一般指定容热容 C_V,在热力学里,

$$C_V=\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_V \tag{3-120}$$

其中 $\overline{E}$ 是固体的平均内能. 固体热容主要有两部分贡献: 一是来源于晶格热振动,称为晶格热容; 一是来源于电子的热运动,称为电子热容. 除非在很低温度下,电子热运动的贡献往往是很小的. 这一节只讨论晶格热容,有关电子热容的内容将在§6-1节中讨论.

根据经典统计理论的能量均分定理,每一个简谐振动的平均能量是 k_BT, k_B是玻耳兹曼常数. 若固体中有N个原子,则有 $3N$ 个简谐振动模,则总的平均能量 $\overline{E}=3Nk_BT$, 热容 $C_V=3Nk_B$. 即热容是一个与温度和材料性质无关的常数,这就是杜隆-珀替定律. 在高温时,这条定律与实验符合的很好, 但在低温时, 热容量不再保持为常数,而是随温度下降 C_V 很快趋向于零. 如图 3-20 所示. 为了解决这一矛盾,爱因斯坦发展了普朗克的量子假说,第一次提出了量子的热容量理论,这项成就在量子理论发展中占有重要地位.

根据量子理论,各个简谐振动的能量本征值是量子化的,为

$$\left(n_i+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i \qquad (n_i=\text{整数})$$

把晶体看成一个热力学系统, 在简谐近似下各简正坐标 $Q_i(i=1,2,\cdots,3N)$所代表的振动是相互独立的, 因而可以认为这些振子构成近独立的子系,直接写出它们的统计平均能量.

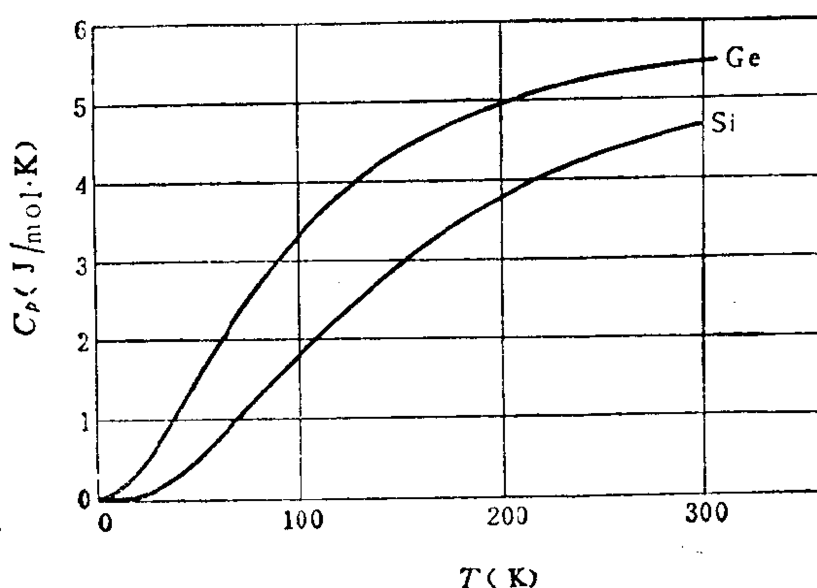


图 3-20 低温下晶格比热下降

$$\bar{E}_j(T)=\frac{1}{2}\hbar\omega_j+\frac{\sum_{n_j} n_j\hbar\omega_j e^{-n_j\hbar\omega_j/k_BT}}{\sum_{n_j} e^{-n_j\hbar\omega_j/k_BT}} \tag{3-121}$$

令 $\beta=\frac{1}{k_BT}$，上式可以写成

$$\bar{E}_j(T)=\frac{1}{2}\hbar\omega_j-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\sum_{n_j} e^{-n\beta\hbar\omega_j} \tag{3-122}$$

对数中的连加式是一个几何级数，简单求和：

$$\sum_n e^{-n\beta\hbar\omega_j}=\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega_j}} \tag{3-123}$$

代入(3-122)式得

$$\begin{aligned}\bar{E}_j(T)&=\frac{1}{2}\hbar\omega_j+\frac{\hbar\omega_j e^{-\beta\hbar\omega_j}}{1-e^{-\beta\hbar\omega_j}}\\&=\frac{1}{2}\hbar\omega_j+\frac{\hbar\omega_j}{e^{\beta\hbar\omega_j}-1}.\end{aligned} \tag{3-124}$$

式中前一项为常数，一般称为零点能，后一项代表平均热能.

(3-124)式对 T 求微商就得到晶格热容：

$$\frac{d\overline{E}_j(T)}{dT}=K_B\frac{\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_BT}\right)^2 e^{\hbar\omega_j/k_BT}}{(e^{\hbar\omega_j/k_BT}-1)^2} \tag{3-125}$$

把它和经典理论值 k_B 比较，首先的区别在于量子理论值与振动频率有关。

对于高温极限情况，$k_BT\gg\hbar\omega_j$，即$\hbar\omega_j/k_BT\ll1$，把(3-125)式中指数按 $\hbar\omega_j/k_BT$ 的级数展开，得到

$$\frac{d\overline{E}_j(T)}{dT}=k_B\frac{\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_BT}\right)^2\left(1+\frac{\hbar\omega_j}{k_BT}+\cdots\right)}{\left[\frac{\hbar\omega_j}{k_BT}+\frac{1}{2}\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_BT}\right)^2+\cdots\right]^2}\approx k_B \tag{3-126}$$

和经典值一致. 这个结果在量子理论基础上说明了在较高温度时杜隆-珀替定律成立的原因. 这一结论是容易想到的，因为当振子的能量远远大于能量的量子($\hbar\omega$)时，量子化的效应就可以忽略.

对于 $k_BT\ll\hbar\omega_j$ 的低温极限情况，可以忽略(3-125)式分母中的 1，得到

$$\frac{d\overline{E}_j(T)}{dT}\approx k_B\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_BT}\right)^2 e^{-\hbar\omega_j/k_BT},\quad (k_BT\ll\hbar\omega_j) \tag{3-127}$$

这时由于$(-\hbar\omega_j/k_BT)$为很大的负值，振子对热容的贡献将十分小. 从这里可以看到，根据量子理论，当 $T\to0$K 时，晶体热容将趋于零.从物理上来看，由于振动能级是量子化的，在$k_BT\ll\hbar\omega_j$时，振动被"冻结"在基态，很难被热激发，因而对热容的贡献趋向于零.

上面分析了频率为 ω_j的振子对热容量的贡献. 晶体中包含有 3 N个简谐振动，总能量

$$\overline{E}(T)=\sum_{j=1}^{3N}\overline{E}_j(T) \tag{3-128}$$

总热容

$$C_V=\sum_{i=1}^{3N}C_V^i=\sum_{i=1}^{3N}\frac{d\overline{E}_i(T)}{dT} \tag{3-129}$$

上述结果表明，只要知道晶格的各简正振动的频率，就可以直接写出晶格的热容．对于具体晶体，计算出 $3N$ 个简正频率往往是十分复杂的．在一般讨论时，常采用简化的爱因斯坦模型及德拜(P.Debye)模型．

爱因斯坦模型对晶格振动采用了很简单的假设，假设晶格中各原子的振动可以看作是相互独立的，所有原子都具有同一频率 ω_0．这样，考虑到每个原子可以沿三个方向振动，共有 $3N$个频率为 ω_0的振动，由(3-123)式直接得到

$$C_V=3Nk_B\frac{(\hbar\omega_0/k_BT)^2e^{\hbar\omega_0/k_BT}}{(e^{\hbar\omega_0/k_BT}-1)^2} \tag{3-130}$$

用(3-130)和一个晶体的热容实验比较时，可以适当选定 ω_0使理论值与实验值尽可能符合．图 3-20 中表示理论和实验值的比较，和经典理论相比，爱因斯坦理论的改进是十分显著的，理论能够反映出 C_V 在低温时下降的基本趋势．但是在低温范围，爱因斯坦理论值下降很陡，与实验不相符．

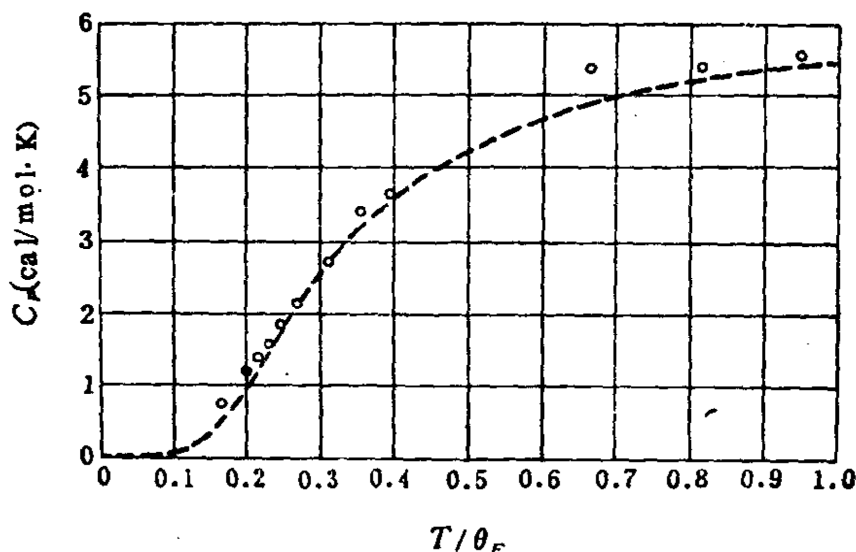


图 3-21　爱因斯坦理论与实验比较(圆点为金刚石实验值，温度以 $\theta_E=\omega_0/k$ 为单位)

在晶格热容量理论的进一步发展中，德拜提出的理论获得了很大的成功．爱因斯坦把固体中各原子的振动看做是相互独立的，因而3 N个振动频率是相同的，这显然是一个过于简单地假设．固体中原子之间存在着很强的相互作用，一个原子不可能孤立地振动而不带动邻近原子．我们知道晶格振动采取格波的形式，它们的频率值是不完全相同的，而频率有一个分布．德拜模型与爱因斯坦模型的主要区别就在于德拜模型考虑到了频率分布．德拜对晶格采取了一个很简单的近似模型，得到了近似的频率分布函数．如果不从原子理论而是从宏观力学的角度来看，晶体就是弹性介质，德拜也就是把晶格当做弹性介质来处理的．我们将看到德拜的模型既有它的合理的部分也有它的局限性．

弹性介质的振动模就是弹性力学中熟知的弹性波．德拜具体分析的是各向同性的弹性介质．在这种情况下，对于一定的波数矢量 $\boldsymbol{q}$，有一个纵波

$$\omega = C_l q \tag{3-131}$$

和两个独立的横波

$$\omega = C_t q \tag{1-132}$$

(3-131)和(3-132)表明，纵波和横波具有不同的波速 c_l 和 c_t．在德拜模型中各种不同波矢 $\boldsymbol{q}$ 的纵波和横波，构成了晶格的全部振动模．

由于边界条件，波矢 $\boldsymbol{q}$ 并不是任意的．和前面讨论格波时相类似，根据周期性边界条件，允许的 $\boldsymbol{q}$ 值在 $\boldsymbol{q}$ 空间形成均匀分布的点子，在体积元 $d\boldsymbol{k}=dk_x dk_y dk_z$ 中数目为

$$\frac{V}{(2\pi)^3}d\boldsymbol{k} \tag{3-133}$$

V 表示所考虑的晶体的体积．(3-133) 实际上表明，$V/(2\pi)^3$ 是均匀分布 $\boldsymbol{q}$ 值的"密度"．

$\boldsymbol{q}$ 虽然不能取任意值，但由于 V 是一个宏观的体积，允许的 $\boldsymbol{q}$

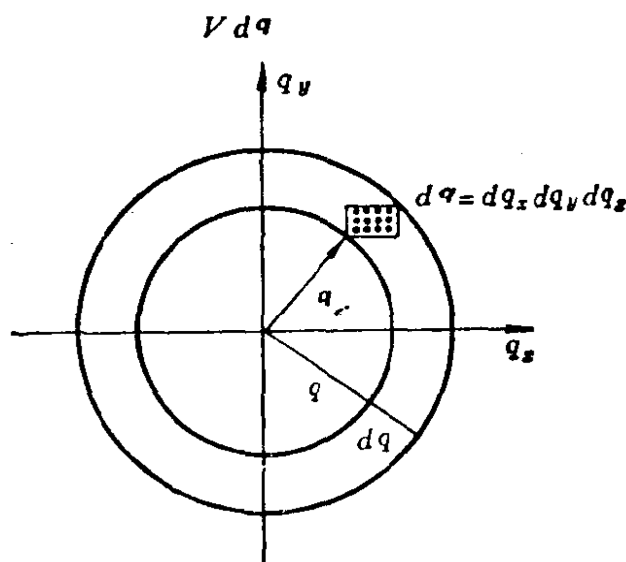


图 3-22 振动模在 $\boldsymbol{k}$ 空间的分布

值在 $\boldsymbol{q}$ 空间是十分密集的，可以看做是准连续的，根据(3-131)、(3-132)，纵波、横波频率的取值也同样将是准连续的。对于这样准连续分布的振动，可以一般地把包含在 ω 到 $\omega+d\omega$ 内的振动模的数目写成：

$$\Delta n = g(\omega)\Delta\omega \tag{3-134}$$

$g(\omega)$往往称为振动的频率分布函数或称为振动模的态密度函数，它具体概括了一个晶体中振动模频率的分布状况，由于振动模的热容只决定于它的频率

$$k_B \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T}-1)^2}$$

根据频率分布函数可以直接写出晶体的热容

$$C_V(T) = k_B \int \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T}-1)^2} g(\omega)\, d\omega \tag{3-135}$$

由(3-131)、(3-132)、(3-133)很容易求出德拜模型的频率分

布函数．先考虑纵波，在 ω 到 $\omega+d\omega$ 内的纵波，波数为

$$q=\frac{\omega}{C_l} \longrightarrow q+dq=\frac{\omega+d\omega}{C_l}$$

在 q 空间中占据着半径为 q，厚度为 dq 的球壳（见平面示意图 3-2）．从球壳体积 $4\pi q^2 dq$，和 q 的分布密度 $V/(2\pi)^3$，得到纵波的数目为

$$\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi q^2 dq=\frac{V}{2\pi^2 C_l^3}\omega^2 d\omega$$

类似地可写出横波的数目为

$$2\times\left(\frac{V}{2\pi^2 C_t^3}\omega^2 d\omega\right)$$

其中考虑了同一个 q 有两个独立的横波．加起来就得到总的频率分布

$$g(\omega)=\frac{3V}{2\pi^2\bar{C}^3}\omega^2 \tag{3-136}$$

其中

$$\frac{1}{\bar{C}^3}=\frac{1}{3}\left(\frac{1}{C_l^3}+\frac{2}{C_t^3}\right) \tag{3-137}$$

根据以上的频率分布函数计算热容，还有一个重要的问题必须解决．根据弹性理论，ω 可取从 0 到 ∞ 的任意值，它们对应于从无限长的波到任意短的波（$q=0\rightarrow\infty$，或 $\lambda=\infty\rightarrow 0$），对(3-136)式积分，

$$\int_0^\infty g(\omega)d\omega$$

显然将发散，换一句话说，振动模的数目是无限的．从抽象的连续介质模型看，得到这样的结果是理所当然的，因为理想的连续介质包含无限的自由度．然而，实际晶体是由原子组成的，如果晶体包含 N 个原子，自由度只有 $3N$ 个．这个矛盾集中地表现出德拜模

型的局限性．容易想到，对于波长远远大于微观尺度（如原子间距，原子相互作用的力程）时，德拜的宏观处理方法应当是适用的，然而，当波长已短到和微观尺度可比，以至更短时，宏观模型必然会导致很大的偏差以致完全错误．德拜采用一个很简单的办法来解决以上的矛盾：他假设 ω 大于某一 ω_m 的短波实际上是不存在的，而对 ω_m 以下的振动都可以应用弹性波的近似，ω_m 则根据自由度确定如下

$$\int_0^{\omega_m} g(\omega)d\omega = \frac{3V}{2\pi^2\bar{C}^3}\int_0^{\omega_m}\omega^2 d\omega = 3N \tag{3-138}$$

或

$$\omega_m = \bar{C}\left[6\pi^2\left(\frac{N}{V}\right)\right]^{1/3} \tag{3-139}$$

这样把德拜频率分布函数(3-136)代入热容公式(3-135)得到

$$C_V(T) = \frac{3k_BV}{2\pi^2\bar{C}^3}\int_0^{\omega_m}\frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 e^{\hbar\omega/k_BT}}{(e^{\hbar\omega/k_BT}-1)^2}\omega^2 d\omega \tag{3-140}$$

应用(3-137a)还可以把系数用 ω_m 表示，则

$$C_V(T) = 9R\left(\frac{1}{\omega_m}\right)^3\int_0^{\omega_m}\frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 e^{\hbar\omega/k_BT}}{(e^{\hbar\omega/k_BT}-1)^2}\omega^2 d\omega$$

$$= 9R\left(\frac{kT}{\hbar\omega_m}\right)^3\int_0^{\hbar\omega_m/kT}\frac{\xi^4 e^{\xi}}{(e^{\xi}-1)^2}d\xi \tag{3-141}$$

上式 $R=Nk_B$ 是气体常数．式中 $\xi=\hbar\omega/k_BT$．

德拜热容函数中只包含一个参数 ω_m，而且，如果以

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_m}{k_B} \tag{3-142}$$

作为单位来计量温度，德拜热容就为一个普适的函数

$$C_V(T/\Theta_D)=9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}\frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi-1)^2}d\xi \qquad (3\text{-}143)$$

Θ_D 称为德拜温度. 所以按照德拜理论，一种晶体，它的热容量特征完全由它的德拜温度确定. Θ_D 可以根据实验的热容量值来确定，使理论的 C_V 和实验值尽可能符合的好. 图 3-22 表示出 $C_V(T/\Theta_D)$ 的图线形状以及与某些晶体实验热容量值（适当选取 Θ_D）的比较.

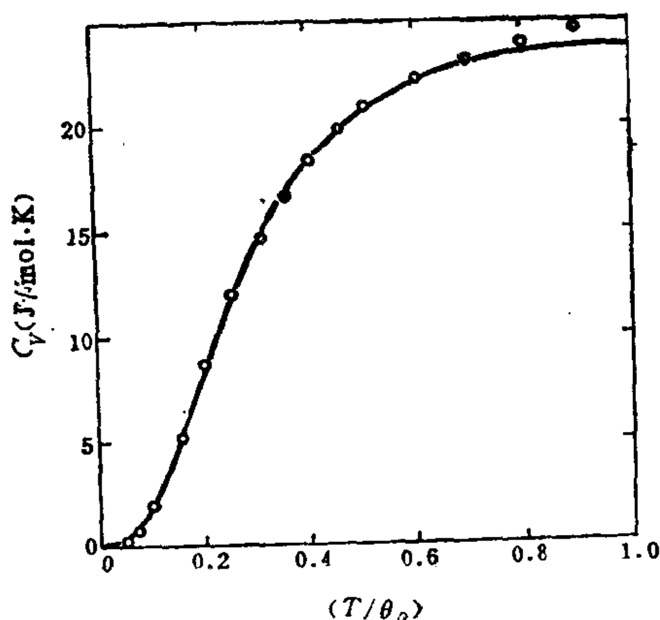


图 3-23　德拜理论与实验比较（实验点是镱的测量值）
［数据取自：L.D.Jennings, R.E.Miller and F.H.Spedding J.Chem.*Phys*., 33, 1849(1960).］

德拜理论提出后相当长一个时期中曾认为与实验相当精确的符合，但是，随着低温测量技术的发展，愈来愈暴露出德拜理论与实际间仍存在显著的偏离. 一个常用的比较理论与实验的办法是在各不同温度令理论函数 $C_V(T/\Theta_D)$ 与实验值相等

$$C_V(T/\Theta_D)=(C_V)_{实验}$$

而定出 Θ_D. 假若德拜理论精确地成立，各温度下订出的 Θ_D 都应

当是同一个值，但实际证明不同温度下得到的Θ_D值是不同的．这种情况可以表示为一个$\Theta_D(T)$函数，它偏离恒定值的情况具体表现出德拜理论的局限性．图 3-24 给出金属铟的$\Theta_D(T)$的变化情况．

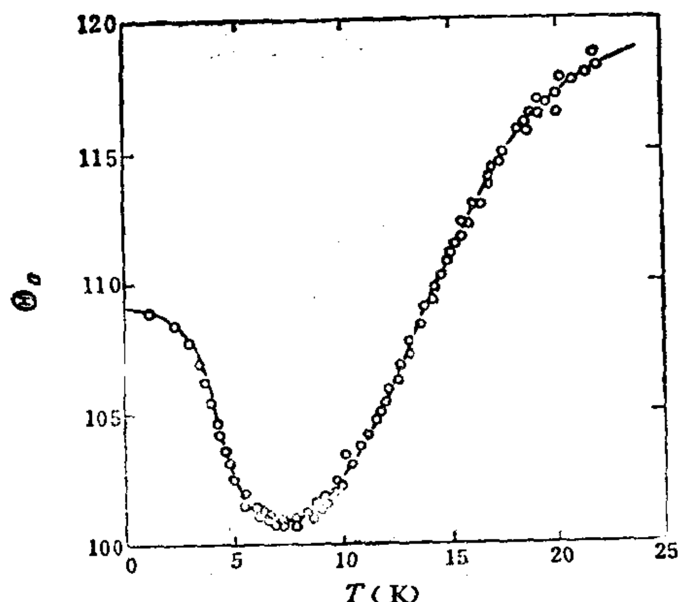


图 3-24　金属铟的德拜温度Θ_D随温度的变化
[数据取自：J.B.Clement and E.H.Quinnell *Phys.Rev.* 92,258(1953).]

德拜热容的低温极限是特别有意义的．根据前节，在一定的温度T，$\hbar\omega \gg k_BT$的振动模对热容几乎没有贡献，热容主要来自

$$\hbar\omega \lesssim k_BT$$

的振动模．所以在低温极限，热容决定于最低频率的振动，这些正是波长最长的弹性波．前面已经指出，当波长远远大于微观尺度时，德拜的宏观近似是成立的．因此，德拜理论在低温的极限是严格正确的．在低温极限，德拜热容公式可写成

$$C_V(T/\Theta_D) \to 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^\infty \frac{\xi e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi$$

$$= \frac{12\pi^4}{15} R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3, \qquad (T \to 0\ \mathrm{K}) \qquad (3\text{-}144)$$

表明 C_V 与 T^3 成比例，常称为德拜 T^3 定律．但是实际上 T^3 定律一般只适用于大约 $T<\frac{1}{30}\Theta_D$ 的范围，相当于图 3-23 中 $\Theta_D(T)$ 图线接近纵轴的水平切线．

德拜温度 Θ_D 可以粗略地指示出晶格振动频率的数量级．参见表 3-2，我们看到一般 Θ_D 都是几百度，较多的晶体的 Θ_D 在 200—400 K，相当于 $\omega_m \approx 10^{13}\text{s}^{-1}$．但是一些弹性模量大、密度低的晶体，如金刚石、Be、B，Θ_D 高达 1000 K 以上，这一点是容易理解的．因为在这种情况下，弹性波速很大，因此根据 (3-139) 将有高的振动频率 ω_m 和德拜温度 Θ_D 这样的固体在一般温度，热容低于经典值．

表 3-1　固体元素的德拜温度

元　素	Θ_D	元素	Θ_D	元素	Θ_D
Ag	225	Ga	320	Pb	274
Al	428	Ge	374	Pt	240
As	282	Gd	200	Sb	211
Au	165	Hg	71.9	Si	645
B	1[illegible]50	In	108	Sn(灰)	26[illegible]
Be	1440	K	91	Sn(白)	200
Bi	119	Li	344	Ta	240
金刚石	2230	La	142	Th	163
Ca	230	Mg	400	Ti	420
Cd	209	Mn	410	Tl	78.5
Co	445	Mo	450	V	380
Cr	630	Na	158	W	400
Cu	343	Ni	450	Zn	327
Fe	470	Pb	105	Zr	291

§ 3-9　晶格振动模式密度

为了准确地求出晶格热容以及它与温度的变化关系，必须用

较精确的办法计算出晶格振动的模式密度（也称频率分布函数）．原则上讲，只要知道了晶格振动谱 $\omega_i(\boldsymbol{q})$，就知道了各个振动模的频率，模式密度函数 $g(\omega)$ 也就被确定了．但是，一般来说，ω 与 $\boldsymbol{q}$ 之间的关系是复杂的，除非在一些特殊情况下，得不到 $g(\omega)$ 的解析表达式，因而往往要用数值计算．图 3-25 中给出了一个实际的晶体（铜）的模式密度，同时给出了德拜近似下的模式密度进行比较，可以看出除了在低频极限以外，两个模式密度之间存在有一定的差别．这可以说明为什么德拜热容理论只是在极低温下才是严格正确的．因为在极低温下，只有那些低频振动模才对热容有贡献。

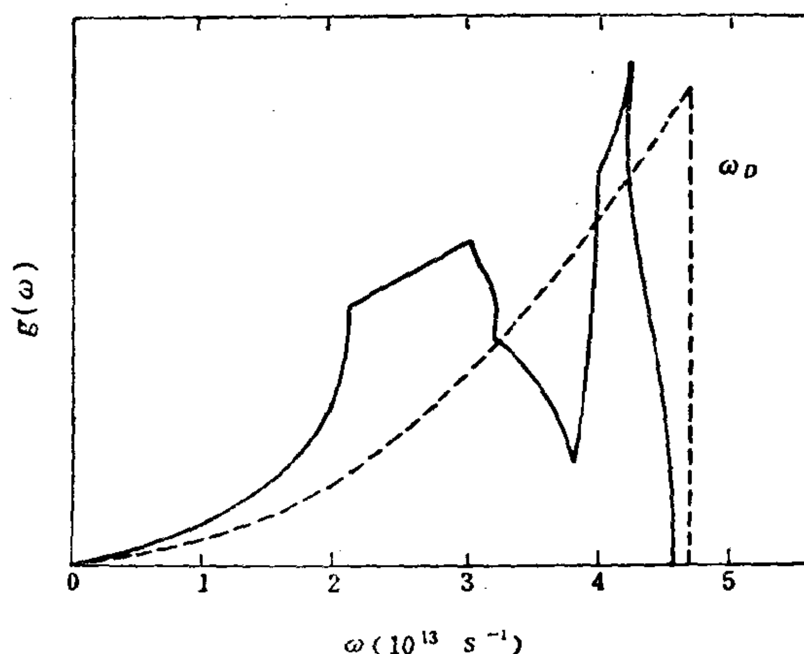


图 3-25　晶格振动模式密度与德拜近似模式密度的比较

了解晶格振动模式密度的意义不仅局限于晶格热容的量子理论．实际上，计算所有热力学函数时都要涉及到对各个晶格振动模的求和，这就需要知道模式密度函数．以后还会看到，在讨论晶体的某些电学性质、光学性质时，也要用到晶格振动模式密度函数．

根据(3-134)式，我们可以定义

$$g(\omega)=\lim_{\Delta\omega\to 0}\frac{\Delta n}{\Delta\omega} \tag{3-145}$$

Δn表示在 $\omega-\omega+\Delta\omega$ 间隔内晶格振动模式的数目，如果在 $\boldsymbol{q}$空间中，根据

$$\omega(\boldsymbol{q})=\text{常数}$$

作出等频率面，那末在等频率面 ω 和 $\omega+\Delta\omega$ 之间的振动模式的数目就是Δn. 由于晶格振动模(格波)在 $\boldsymbol{q}$ 空间分布是均匀的，密度为 $V/(2\pi)^3$(V 为晶体体积)，因此

$$\Delta n=\frac{V}{(2\pi)^3}\times(\text{频率为 }\omega\text{ 和}\omega+\Delta\omega\text{的等频率面间的体积}) \tag{3-146}$$

如图 3-26 所示，等频率面间的体积可表示成对体积元 $dsdq$ 在面上的积分

$$\Delta n=\frac{V}{(2\pi)^3}\int dsdq \tag{3-147}$$

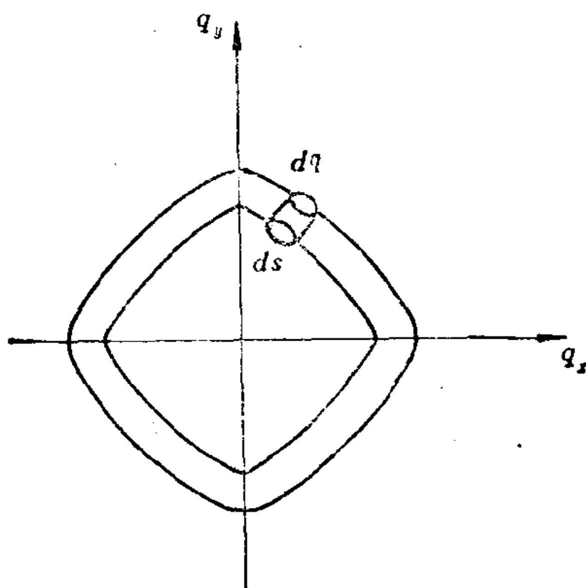


图 3-26 等频面示意图

其中 dq 表示两等频率面间的垂直距离，dS 为面积元，显然

$$dq|\nabla_q\omega(q)|=\Delta\omega$$

因为$|\nabla_q\omega(q)|$表示沿法线方向频率的改变率. 因此

$$\Delta n=\left[\frac{V}{(2\pi)^3}\int\frac{dS}{|\nabla_q\omega|}\right]\Delta\omega \tag{3-148}$$

从而得到模式密度的一般表达式

$$g(\omega)=\frac{V}{(2\pi)^3}\int\frac{dS}{|\nabla_q\omega(q)|} \tag{3-149}$$

下面我们列举几个简单的例子，对这些特例可以得到 $g(\omega)$ 的解析表达式.

首先，我们计算一维单原链的模式密度函数. 由于是一维情况，q 空间的密度约化为$\frac{L}{2\pi}$，$L=Na$ 为单原子链的长度，其中 a 为原子间距，N 为原子数目. 则在 dq 间隔内的振动模式数目为$\frac{L}{2\pi}dq$. $d\omega$ 频率间隔内的振动模式数目为

$$\Delta n=2\times\frac{L}{2\pi}\cdot\frac{dq}{d\omega}d\omega \tag{3-150}$$

等式右边的因子 2 来源于 $\omega(q)$具有中心反演对称，$q>0$ 和 $q<0$ 区间是完全等价的. 从而有

$$g(\omega)=\frac{L}{\pi}\frac{1}{\frac{d\omega}{dq}}. \tag{3-151}$$

这是公式(3-1[illegible])在一维情况时的简化形式. 对于一维单原子链，只计入最近邻原子之间的相互作用时，有

$$\omega(q)=\sqrt{\frac{4\beta}{m}}\left|\sin\frac{1}{2}aq\right|=\omega_m\left|\sin\frac{1}{2}aq\right|$$

其中 ω_m 为最大频率. 代入(3-151)式可以得到

$$g(\omega)=\frac{2N}{\pi}(\omega_m^2-\omega^2)^{-\frac{1}{2}} \tag{3-152}$$

其次，我们回顾一下德拜近似下的模式密度．德拜近似的核心就是假定频率正比于 q．即

$$\omega = cq$$

代入(3-149)式，很容易得到

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3}\ \frac{1}{c}4\pi\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 = \frac{V}{2\pi^2 c^3}\omega^2 \tag{3-153}$$

这就是德拜近似下的模式密度函数．

经常遇到的另一种情况是

$$\omega = cq^2 \tag{3-154}$$

ω 也是只与 $\boldsymbol{q}$ 的绝对值 q 有关．对于三维情况在 $\boldsymbol{q}$ 空间等频率面为球面，半径为

$$q = \sqrt{\frac{\omega}{c}}.$$

在球面上，

$$|\nabla_q \omega| = \frac{d\omega}{dq} = 2cq$$

是一个常数，因此

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3}\int\frac{dS}{|\nabla_q\omega|} = \frac{V}{(2\pi)^3}\ \frac{1}{|\nabla_q\omega(\boldsymbol{q})|}\int dS$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3}\cdot\frac{1}{2cq}\ 4\pi q^2 = \frac{V}{(2\pi)^2}\ \frac{1}{c^{3/2}}\omega^{1/2} \tag{3-155}$$

若是二维情况，$\boldsymbol{q}$ 空间也约化为二维空间，等频率面实际为一个圆，$\boldsymbol{q}$ 空间中的密度为 $\frac{S}{(2\pi)^2}$，（S 为二维晶格的面积），则

$$g(\omega) = \frac{S}{(2\pi)^2}\ \frac{1}{2cq}\ 2\pi q = \frac{S}{4\pi c} \tag{3-156}$$

同理，若是一维情况，

$$g(\omega) = \frac{L}{2\pi}\ \frac{1}{2cq}\times 2 = \frac{L}{2\pi\sqrt{c}}\omega^{-\frac{1}{2}} \tag{3-157}$$

总之，在色散关系具有(3-154)的形式时，在三维、二维、一维情况下，模式密度函数分别与频率ω的$\frac{1}{2}$，0，$-\frac{1}{2}$次方成比例.

从(3-149)式可以看出，在$\omega(\boldsymbol{q})$对$\boldsymbol{q}$的梯度为零的地方，$q(\omega)$应显示出某种奇异性．称$\nabla_{\boldsymbol{q}}\omega(\boldsymbol{q})=0$的点为范霍夫奇点，也叫临界点．上面提到的一维双原子链，$\omega=\omega_m\left(\text{或}q=\pm\frac{\pi}{a}\right)$就是一个临界点，在这一点$g(\omega)$趋向无穷．对于实际的三维晶体，模式密度函数曲线中显现出一些尖锐的峰和斜率的突变，如图3-25所示．这些斜率的突然变化（一级微商不连续）与临界点（范霍夫奇点）相对应．临界点是和晶体对称性相联系着的，它常常出现在布里渊区的某些高对称点上．（在第四章第六节我们将介绍布里渊区中的高对称点）．晶体的模式密度函数中显现的临界点的数目，是由晶体的拓朴性质所决定的.

§ 3-10　晶格的状态方程和热膨胀

如果已知晶体的自由能函数$F(T.V)$，V为晶体的体积，就可以根据

$$p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

写出晶格的状态方程．自由能函数可以一般地写成

$$F=-k_BT\ln Z$$

Z为配分函数

$$Z=\sum_i e^{-E_i/k_BT}$$

连加式是对所有晶格的能级E_i相加.

能级E_i除包括原子处于格点位置时的平衡晶格的能量$U(V)$外，还有各格波的振动能

$$\sum_i\left(n_i+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i$$

j 标志各不同格波，n_j 为相应的量子数. 配分函数 Z 包括系统的所有量子态，因此应分别对每个 $n_j=0,1,2\cdots$，相加，从而得到

$$Z=e^{-U/k_BT}\prod_j e^{-\frac{1}{2}(\hbar\omega_j/k_BT)}\left[\sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-n_j\hbar\omega_j/k_BT}\right]$$

$$=e^{-U/k_BT}\prod_j e^{-\frac{1}{2}(\hbar\omega_j/k_BT)}\left[\frac{1}{1-e^{-\hbar\omega_j/k_BT}}\right]$$

代入自由能公式得到

$$F=U+k_BT\sum_j\left[\frac{1}{2}\ \frac{\hbar\omega_j}{k_BT}+\ln(1-e^{-\hbar\omega_j/k_BT})\right]. \tag{3-158}$$

当晶格体积改变时，格波频率也将改变，所以上式除 U 以外，各频率 ω_j 也是宏观参量 V 的函数. 根据(3-158)对 V 求微商，得到

$$p=-\frac{dU}{dV}-\sum_j\left(\frac{1}{2}\hbar+\frac{\hbar}{e^{\hbar\omega_j/k_BT}-1}\right)\frac{d\omega_j}{dV}$$

上式包含了各振动频率对 V 的依赖关系，因此具有很复杂的性质. 格临爱森 (Grüneisen) 针对这种情形，提出一个有用的近似. 如把上式写成

$$p=-\frac{dU}{dV}-\sum_j\left(\frac{1}{2}\hbar\omega_j+\frac{\hbar\omega_j}{e^{\hbar\omega_j/k_BT}-1}\right)\frac{1}{V}\frac{d\ln\omega_j}{d\ln V} \tag{3-159}$$

则括号内是平均振动能. (3-159)式中表征频率随体积变化的

$$\frac{d\ \ln\omega_i}{d\ \ln V}$$

是一个无量纲的量，格临爱森假设它近似对所有振动相同，这样(3-159)就简化为下列格临爱森的近似状态方程

$$p=-\frac{dU}{dV}+\gamma\frac{\bar{E}}{V} \tag{3-160}$$

其中 $\bar{E}$ 表示晶格的平均振动能

$$\gamma=-\frac{d\ \ln\omega}{d\ \ln V}$$

γ 称为格临爱森常数．由于一般 ω 随 V 增加而减小(见后面)，γ 具有正的数值．

格临爱森方程可以直接用来讨论晶体的热膨胀．热膨胀是在不施加压力情况下，体积随温度的变化，所以在(3-160)中令 $p=0$，则

$$\frac{dU}{dV}=\gamma\frac{\bar{E}}{V} \tag{3-161}$$

图 3-27 中示意地画出 $U(V)$函数，原子不振动时的平衡晶格体积为V_0，有

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_{V_0}=0$$

相当于 $U(V)$图线的极小值．根据(3-161)当原子平均振动能$\bar{E}$随温度增加时，则$\left(\frac{dU}{dV}\right)$必须取正值，从图中可见，这表示体积必须

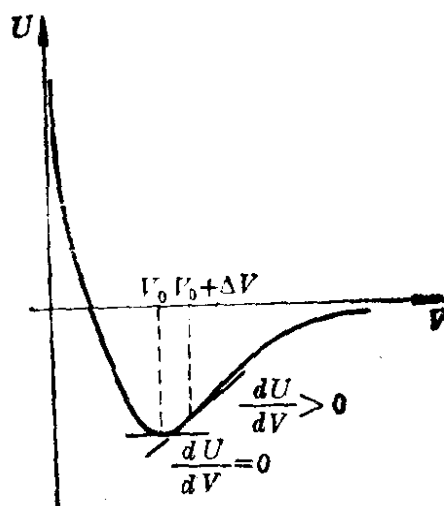


图 3-27　热膨胀示意图

发生一定的膨胀 ΔV 使图线达到一定的正的斜率.

由于一般热膨胀 $\Delta V/V_0$比较小，可以把(3-161) 左方的 dU/dV 在 V_0 附近展开，只保留到 ΔV 的一级项，得到

$$\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V_0}\Delta V=\gamma\frac{\overline{E}}{V}$$

或

$$\frac{\Delta V}{V_0}=\frac{\gamma}{V_0\left(\dfrac{d^2U}{dV^2}\right)_{V_0}}\left(\frac{\overline{E}}{V}\right) \tag{3-162}$$

上式中

$$V_0\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V_0}$$

正好是静止晶格的体变模量K_0，当温度改变时(3-162)右方主要是振动能的变化. (3-162)对温度微商得到体积热胀系数

$$\alpha=\frac{\gamma}{k_0}\frac{C_V}{V} \tag{3-163}$$

(3-163)常称为格临爱森定律，它表示当温度变化时，热膨胀系数近似和热容量成比例，对很多固体材料的测量证实了格临爱森关系. 根据实验确定的γ值一般在 1—2 之间.

从上面对状态方程的讨论，还不容易了解产生热膨胀的具体原因. 以下将结合双原子链的特例来进一步说明这个问题. 上面的讨论表明，决定一个物体热膨胀的是它的格临爱森常数

$$\gamma=-\frac{d\ln\omega}{d\ln V}$$

双原子链的振动频率

$$\omega^2=\beta\frac{m+M}{mM}\left\{1\pm\left[1-\frac{4\,mM}{(m+M)^2}\sin^2 aq\right]^{1/2}\right\}$$

$$\left(2\,aq=\frac{n}{N},\ n\text{ 取}-\frac{N}{2}\text{与}+\frac{N}{2}\text{间的整数值}\right),$$

其中只有前面的β依赖于链的长度 $2Na$(链的长度相当于三维晶

格的体积V)，所以，上式两边求对数，并对$\ln(2Na)$求微商，很容易得到

$$\gamma=-\frac{d\ln\omega}{d\ln(2Na)}=-\frac{1}{2}\left[\frac{d\ln\beta}{d\ln(2Na)}\right]=-\frac{1}{2}\frac{d\ln\beta}{d\ln a} \tag{3-164}$$

从原来原子相互作用势能的展开式(3-19)，可以看到，β实际是相邻原子势能的二次微商系数

$$\beta=\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_a$$

用$\ddot{V}(a)$表示，代入(3-164)得到

$$\gamma=-\frac{a\dddot{V}(a)}{2\ddot{V}(a)} \tag{3-165}$$

其中$\dddot{V}(a)$表示三次微商.

在讨论晶格振动时，近似只考虑势能展开式

$$V(r)=V(a+\delta)=\underbrace{V(a)+\frac{1}{2}\ddot{V}(a)\delta^2}_{\text{简谐近似}}+\underbrace{\frac{1}{6}\dddot{V}(a)\delta^3+\cdots}_{\text{非简谐近似}}$$

到平方项，称为简谐近似，高次项常称为非谐作用．假使非谐作用不存在，$\dddot{V}(a)=0$，按(3-165)，$\gamma=0$，将不会发生热膨胀．也就是说，假使振动是严格简谐的，就没有热膨胀，实际的热膨胀是原子之间非谐作用所引起的.

考查在振动中原子之间的作用力，可以更具体地看到这一点．图3-28是势能曲线图．虚线表明简谐近似，它对$r=a$是左右完全对称的抛物线，对于$+\delta$和$-\delta$，斜率则正好相反．然而，斜率直接反映了原子之间的相互作用力

$$\text{原子间作用力}=-\frac{dV(r)}{dr}$$

所以，在完全简谐振动中，原子间平均的作用力正好抵消．非谐作

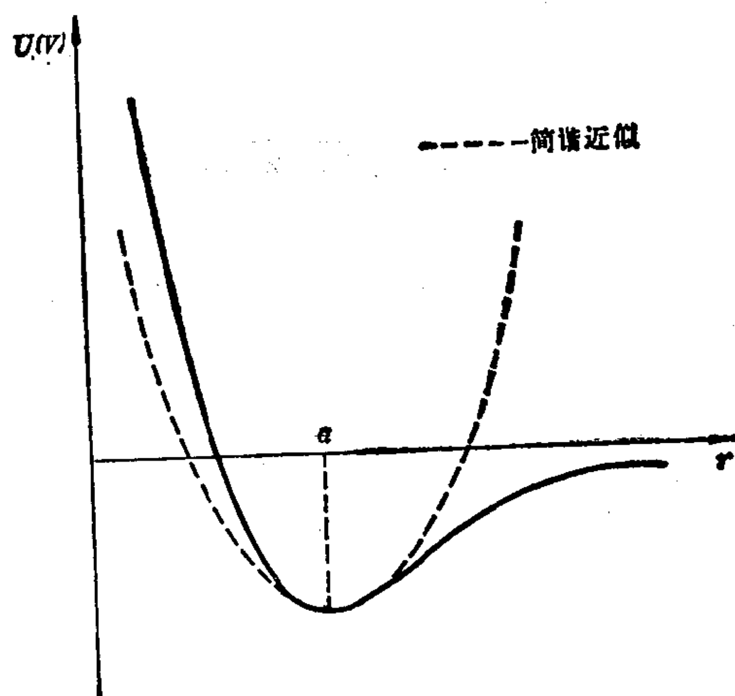


图 3-28　势能曲线图，虚线表示简谐近似

用部分使势能对 $r=a$ 并不完全对称，在 $\delta<0$ 处，比简谐近似更陡斜，表示作用力变强了；在 $\delta>0$ 处，比简谐近似更平缓，表示吸力减弱了．因此，非谐作用，使得原子在振动时引起一定的相互斥力，从而引起热膨胀现象．

§ 3-11　晶格的热传导

当固体中温度分布不均匀时，将会有热能从高温处流向低温处，这种现象称为热传导．如果定义热流密度 j_e，表示单位时间内通过单位截面传输的热能，实验证明热流密度与温度梯度成正比，比例系数 κ 称为热传导系数或热导率．为了简单起见，假设温度 T 仅是 x 的函数，在 $x=x_0$ 各平面内温度是均匀的，则有

$$j_e=-\kappa\frac{dT}{dx} \tag{3-166}$$

负号表明热能传输总是从高温流向低温，公式(3-166)是宏观热传

导理论的基础.

固体中可以通过电子运动导热，也可以通过格波的传播导热，前者称为电子热导，后者称为晶格热导. 绝缘体和一般半导体中的热传导主要是靠了晶格的热导.

公式(3-166)的形式意味着能量传输过程是一个无规过程，晶格热导并不简单是格波的“自由”传播. 因为如果是自由传播的话，热流密度的表达式将不是依赖于温度梯度，而是依赖于样品两端的温度差. 实际上，晶格热导和气体的热传导有很相似之处，气体热传导的微观解释是：当气体分子从温度高的地区运动到温度低的地区时，它将通过碰撞把它所带的较高的平均能量传给其它分子；反过来，当气体分子从温度低的地区运动到温度高的地区时，它将通过碰撞而获得一些能量，这种能量传递过程在宏观上就表现为热传导过程. 可以看出分子间的碰撞对气体导热有决定作用，粗略地讲，气体的导热可以看作是在一个自由程 λ 之内，冷热分子相互交换位置的结果. 根据这样简单的理论可以得到热导率

$$\kappa=\frac{1}{3}c_v\lambda\bar{v} \tag{3-167}$$

c_v 为单位体积热容，λ 为自由程，$\bar{v}$ 为热运动的平均速度. 如果把晶格热运动系统看成是“声子”气体，平均声子数 $\bar{n}$ 由温度决定

$$\bar{n}=\frac{1}{e^{\hbar\omega_q/k_BT}-1}$$

当样品内存在温度梯度时，“声子气体”的密度分布是不均匀的，高温处“声子”密度高，低温处“声子”密度低，因而“声子”气体在无规运动的基础上产生平均的定向的运动，即声子的扩散运动. 声子是晶格振动的能量量子，声子的定向运动就意味着有一股热流，热流的方向就是声子平均的定向运动的方向. 因此晶格热传导可以看成是“声子”扩散运动的结果. 同样可以得到(3-167) 式的热导率近似公式. 只是 $\bar{v}$ 改为“声子”的速度 v_0，（为了简化通常取为

固体中的声速)，λ 表示声子的平均自由程.

表 3-3 中给出了几种典型的非金属材料的热导率和声子平均自由程.

表 3-2　典型非金属材料的势导率和平均自由程

	$T=273$K		$T=77$K		$T=20$K	
	热导率 κ (w/m·K)	声子平均自由程 λ(m)	热导率 κ (w/m·K)	声子平均自由程 λ(m)	热导率 κ (w/m·K)	声子平均自由程 λ(m)
硅	150	4.3×10^{-8}	1500	2.7×10^{-6}	4200	4.1×10^{-4}
锗	70	3.3×10^{-8}	300	3.3×10^{-7}	1300	4.5×10^{-5}
石英晶体(SiO_2)	14	9.7×10^{-9}	66	1.5×10^{-7}	760	7.5×10^{-5}
CaF_2	11	7.2×10^{-9}	39	1.0×10^{-7}	85	1.0×10^{-5}
NaCl	6.4	6.7×10^{-9}	29	5.0×10^{-8}	45	2.0×10^{-6}
LiF	10	3.3×10^{-9}	150	4.0×10^{-7}	8000	1.2×10^{-3}

声子平均自由程的大小由两种过程决定：一是声子之间的相互“碰撞”；另一是固体中缺陷对声子的散射. 从理论上分析声子的平均自由程是一个很复杂的问题，这里介绍一些主要的结果.

在前面的讨论中，我们用小振动理论(简谐近似)得到结果是不同格波间是完全独立的，则不存在不同声子之间的相互碰撞. 这种情况相当于完全忽略气体分子之间的相互作用. 如果真是这样的情况，格波也不可能达到统计平衡. 实际上，非谐作用使不同格波之间存在一定的耦合，在前面看到，引入简正坐标后，直到势能的二次项，不同的简正坐标没有交叉项，因而得到相互独立的运动方程. 但是，如果写出势能的高次项(非谐作用)，显然一般它们将包含不同简正坐标的交叉项，表明它们在运动过程彼此相互影响. 正是这种非谐作用保证不同格波间可以交换能量，达到统计平衡. 利用“声子”的语言表述，即是不同格波之间的相互作用，表示为声子间的“碰撞”. 非谐作用中的势能三次方项对应三声子过程：二个声子碰撞产在另一个声子或一个声子劈裂成二个声子，

如图 3-29 所示意的那样. 非简谐作用中的势能四次方项则对应四个声子相互作用的过程. 在热导问题中，声子的碰撞起着限制声子平均自由程的作用.

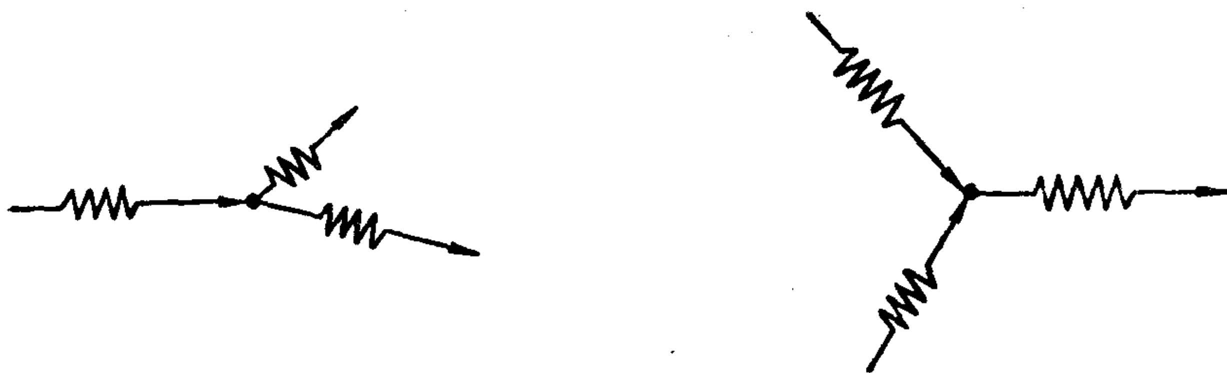


图 3-29 声子间相互"碰撞"的示意图

如同中子流或光子被声子散射时一样，声子间相互"碰撞"需要满足能量守恒和准动量守恒关系. 以二个声子碰撞产生另一个声子的三声子过程为例，有

$$\hbar\omega\boldsymbol{q}_1+\hbar\omega\boldsymbol{q}_2=\hbar\omega\boldsymbol{q}_3$$

$$\hbar\boldsymbol{q}_1+\hbar\boldsymbol{q}_2=\hbar\boldsymbol{q}_3+\hbar G_n \tag{3-168}$$

其中 $\boldsymbol{G}_n$ 表示倒格子矢量. 对于 $\boldsymbol{G}_n=0$ 的情况，有

$$\hbar\boldsymbol{q}_1+\hbar\boldsymbol{q}_2=\hbar\boldsymbol{q}_3 \tag{3-169}$$

在碰撞过程中声子的动量没有发生变化，这种情况称为正规过程，或 N 过程，N 过程只是改变了动量的分布，而不影响热流的方向，它对热阻是没有贡献的. 对于 $\boldsymbol{G}_n\neq0$ 的情况，称为翻转过程或 U 过程. 如图 3-30 所示，在翻转过程中使声子的动量发生很大变化，(在图 3-30 中的例子，$\boldsymbol{q}_1+\boldsymbol{q}_2$ 是向"右"的，碰撞后 $\boldsymbol{q}_3$ 是向左的)，从而破坏了热流的方向，所以 U 过程对热阻是有贡献的. 应当注意，只要 $\boldsymbol{q}_1$、$\boldsymbol{q}_2$、$\boldsymbol{q}_3$ 之间满足(3-169)式，$\boldsymbol{G}_n\neq0$ 的条件就无需考虑. 因为 $\boldsymbol{q}_1$、$\boldsymbol{q}_2$、$\boldsymbol{q}_3$ 均是布里渊区内的矢量，满足(3-169)式，意

味着 q_1+q_2 的合矢量是一个在布里渊区内的矢量，存在有 q_3 与之对应，在这种情况下 (q_1+q_2) 在加上一个倒格矢 $-G_n$，必然在布里渊区之外．所以(3-168)式中 $G_n \neq 0$ 的条件是无从满足的．当 q_1、q_2 的数值相当大，q_1+q_2 有可能落在布里渊区之外，图 3-30 中所示的情况正是如此，这时(3-169)式已无从满足，在这种情况下，总可以找到一定的 G_n（而且是唯一的），使 $(q_1+q_2-G_n)$ 回到布里渊区之内，从而确定满足(3-168)式的 q_3 值．

由声子间碰撞决定的声子平均自由程，密切依赖于温度．有两种典型的情况：高温情况，$T \gg$ 德拜温度 Θ_D，对于所有晶格振动模，平均声子数正比于温度 T．即

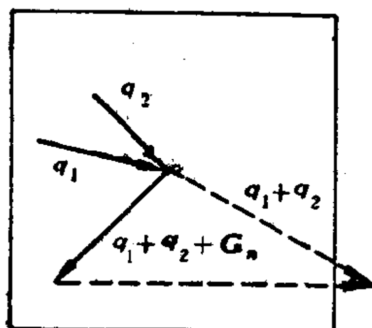


图 3-30 翻转过程

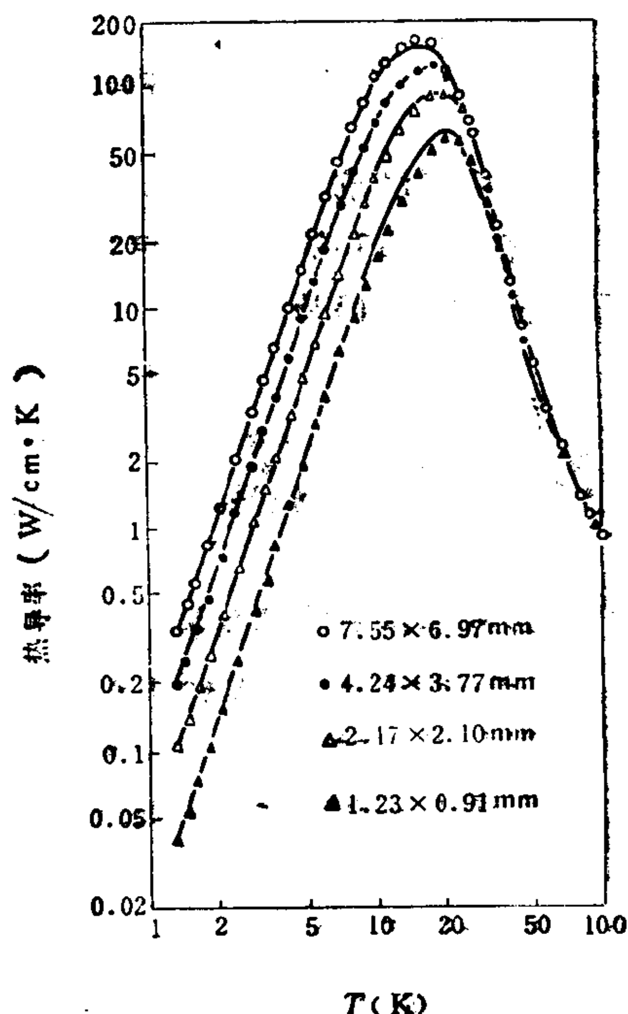


图 3-31 热导与样品尺寸之间的关系

$$\bar{n}(q)=\frac{1}{e^{\hbar\omega_q/k_BT}-1}\approx\frac{k_BT}{\hbar\omega_q}$$

温度升高平均声子数增大，相互"碰撞"的几率增大，自由程减小。这时平均自由程 λ 与温度 T 成反比．考虑到高温情况下晶格热容是与温度无关的常数(经典极限情况)，因此热导率 κ 也是与温度成反比．在低温情况，$T\ll\Theta_D$，则可以得到

$$\lambda\propto e^{\Theta_D/\alpha T}$$

α 为 2—3 之间的数字，表明当温度下降时，自由程将很迅速地增长．这是因为真正起作用的是声子碰撞的 U 过程，必须有短波(|q|可以和倒格子原胞的尺度相比)参与才有可能发生．短波往往是高能量($\hbar\omega$ 大)的格波，就如在爱因斯坦理论中看到的那样，这样的格波振动随温度下降而十分陡峻地下降．也就是说，低温下自由程 λ 增大是由于 U 过程中必须参与的短波声子数减少的结果．

除去声子间相互碰撞作用以外，在实际固体中存在缺陷，它们也可以成为限制自由程的原因，如晶体的不均匀性、多晶体晶界、晶体表面和内部的杂质等都可以散射格波，即都可以与声子发生碰撞．特别是在低温下，声子间相互碰撞的作用迅速减弱，自由程将由其它散射所决定．

图 3-31 是一些典型的晶格热导的实验结果．图 3-31 中是在样品尺寸不同的 LiF 晶体样品上测得的结果．在峰值右边，热导率随 T 下降而陡峻上升，在这个温度范围自由程主要由声子间相互碰撞所决定，基本符合上面引用的 $e^{\Theta_D/\alpha T}$ 关系．在峰值和它左边更低温度范围，样品表面散射已成为主要限制自由程的因素，因此，尺寸小的样品自由程较短，热导更低．在这种情况下，热导率随温度的变化主要决定于热容量 C_V；因此看到随温度下降趋近 T^3 关系．

图 3-32 中给出了 LiF 晶体中含有 Li^6、Li^7 两种同位素的实

验结果，原来实验中给出了六种不同 $Li^6:Li^7$ 的比值的曲线，这里只引用了其中最典型的两条．曲线的解释与前面的类似，只是在中间一段温度范围内看到了杂质散射的作用．图 3－33 中给出了

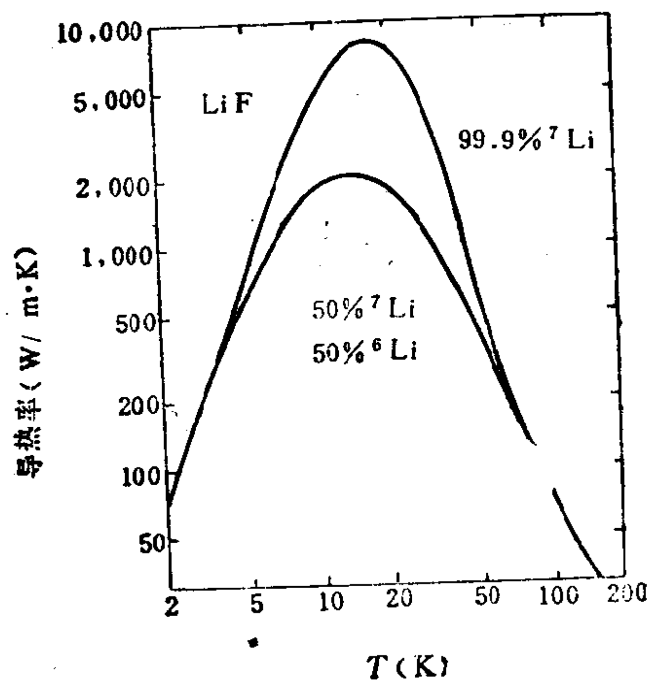


图 3-32　热导与杂质

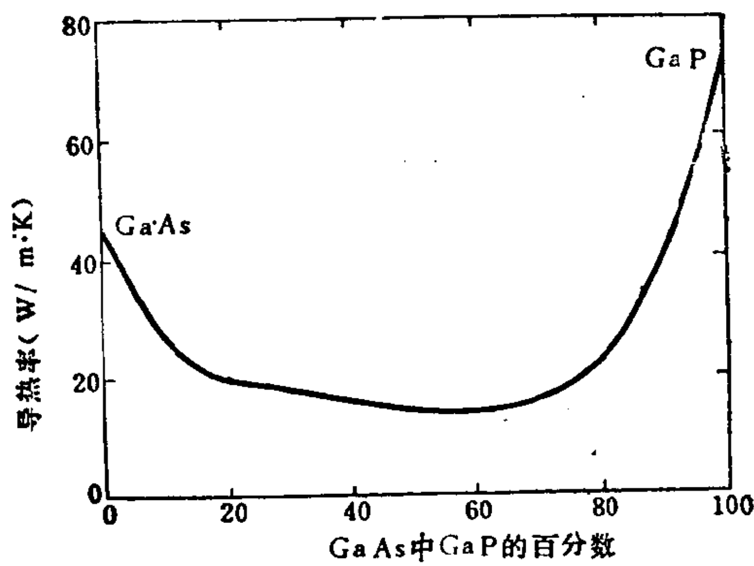


图 3-33　合金的热导

合金 $GaAs_{1-x}P_x$ 热导率的实验结果，可以看出合金的热导总是低于任何一种单纯晶体材料(GaAs 或 GaP)的热导.

§ 3-12 非晶固体中的原子振动

理想晶体中的原子排列成晶格，晶格具有周期性，即平移对称性. 晶体中原子本征振动模是一系列格波，这是晶体平移对称性的反映. 若晶体有 m 个原胞，每个原胞有 s 个原子，即含有 $N=ms$ 个原子，$3N$ 个自由度，则晶体中原子的本征振动是 $3N$ 个格波，其中 3 支是声学波 $(3s-3)$ 支是光学波，每一支中含有 m 个 $\boldsymbol{q}$ 的取值，$\boldsymbol{q}$ 为格波的波数矢量，它是标志平移对称性的量子数. 对于每一种本征振动，也就是每一个格波，能量取值是量子化的，$E_{nj}=\left(n+\dfrac{1}{2}\right)\hbar\omega_j$，$\omega_j$ 为这个格波的本征振动频率. 现在的问题是上述结论在非晶固体材料中哪些是不成立了，哪些仍可以保留. 非晶固体中原子排列呈连续无规网络形式，不存在有长程序——周期性，而是保留了近程序. 由于非晶固体中不存在有平移对称性，因而不存在格波的概念，波数 $\boldsymbol{q}$ 不再是好的量子数. 但是，非晶固体中的原子仍然有一系列本征振动，若非晶固体包含有 N 个原子，$3N$ 个自由度，如在§ 3.1 节中所述，按照理论力学的一般原理，原子偏离平衡位置的小振动，总是有 $3N$ 个简正坐标，在简谐近似下，这些简正坐标是相互独立的，每个简正坐标就是一种本征振动模. 根据量子力学观点，每个简正坐标的运动就是谐振子，它的能级是量子化的. 总之，无论是晶态、非晶态固体，都存在有 $3N$ 个简正坐标，$3N$ 种本征振动模，每种本征振动膜的能量本征值是量子化的，这些是共同的. 区别在于，根据晶体平移对称性，晶体中的本征振动模是一系列格波，这一点不能推广到非晶固体之中. 在讨论原子振动时往往引入“声子”的概念，“声子”是原子振动的能量量子 $\hbar\omega_j$，在晶体中“声子”同时具有准动量 $\hbar\boldsymbol{q}$，

而在非晶固体中也可以引入"声子",这时它只是能量量子而没有准动量.

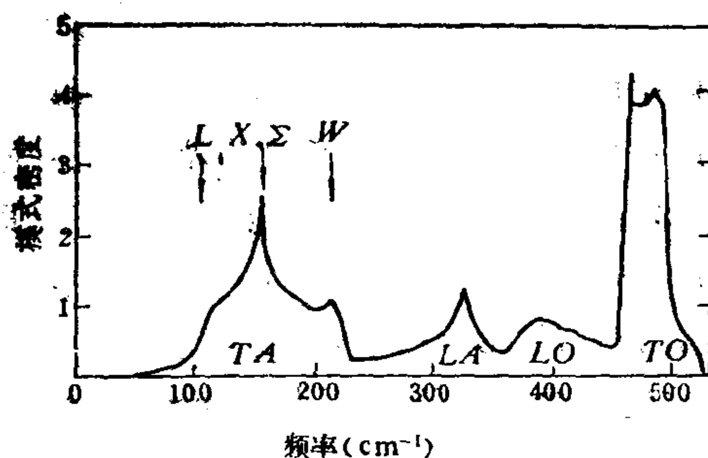


图 3-34 晶体硅的模式密度

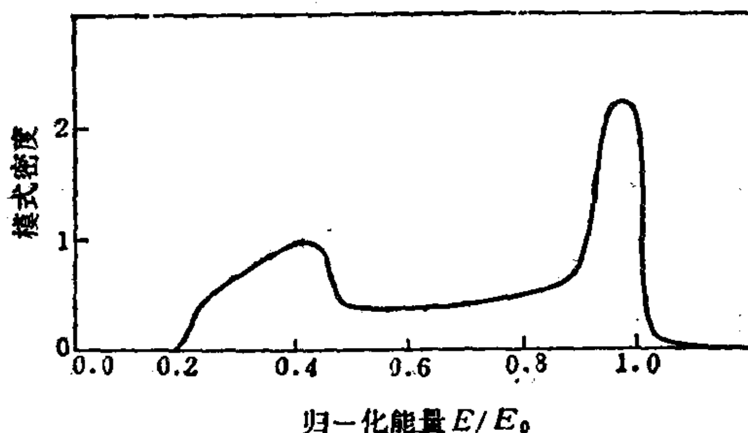


图 3-35 非晶硅的模式密度

在描述晶格振动时,有两种方式,一是格波的色散关系 $\omega(q)$(也称晶格振动谱);另一是晶格振动模式密度(也称频率分布函数). 在描述非晶固体的原子振动时,因为 q 已经不是好的量子数,所以不再有色散关系,但是振动模式密度的概念仍然适用. 对于晶体,可以利用晶体的对称性使晶格振动模式密度的计算大大简化,而在非晶固体中则没有这种有利条件. 通常是选择一个大

的原子集团(例如包含几百个原子)来模拟非晶态材料,在一定的力模型的假设下,进行数值的计算,其工作量是很大的. 图 3 - 34 中给出了晶体硅原子振动模式的计算结果,其中 TO 表示横光学振动;LO 表示纵光学振动;TA 表示横声学振动;LA 表示纵声学振动. 图 3 - 35 中给出了非晶硅原子振动模式密度的计算结果,其中 E_0 是最大声子能量. 可以看出它们的基本形式是相类似的,只是晶体的模式密度中存在的一些锐利结构,在非晶材料中变得比较圆滑了. 晶体模式密度中的锐利结构是与范霍夫奇点相联系着,范霍夫奇点是由晶体对称性所决定的. 同一种固体材料的晶态和非晶态的振动模式密度具有相类似的形式,这一点有普遍性,它表明振动模式密度的总体形式在很大程度上是由近邻原子间的相互作用力的性质决定.

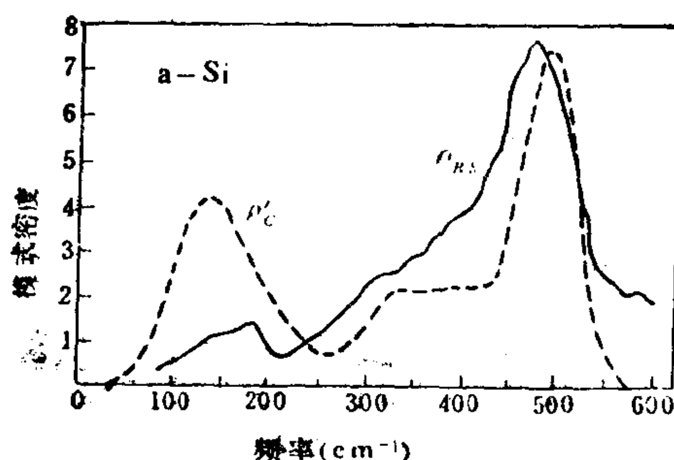


图 3-36 非晶硅的喇曼光谱

图 3 - 36 和图 3 - 37 中给出了非晶硅的喇曼光谱和红外吸收光谱. 在晶体材料中,晶格振动与光相互作用,需要满足准动量守恒条件,因而一级红外吸收和喇曼光谱表现为尖锐的峰(对于非离子性晶体,例如硅,由于一级电矩等于零,观察不到红外吸收的一级谱),但是非晶态材料则不然,由于非晶态没有平移对称性,因而

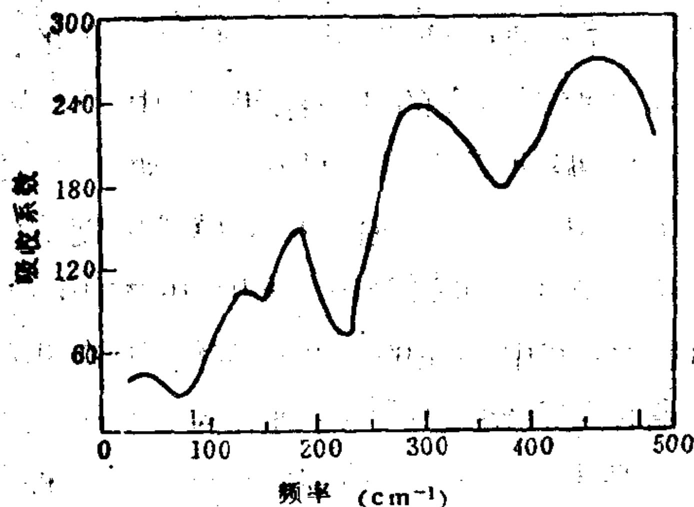


图 3-37 非晶硅的红外吸收光谱

在原子振动与光相互作用时，没有准动量守恒选择定则的限制，原则上在整个频率范围内所有振动模都有贡献，如图 3-36 和图 3-37 所示. 非晶固体的红外吸收谱、喇曼光谱谱线强度正比于振动模式密度 $g(\omega)$ 和振子强度 $f(\omega)$. $f(\omega)$ 中包含有跃迁矩阵元的平方，它是依赖频率 ω 而变化的. 一般来说 $f(\omega)$ 是 ω 的缓变函数. 可以由红外吸收谱和喇曼光谱获得振动模式密度 $g(\omega)$ 的基本形式. 在图 3-36 中的虚线表示的是晶体的振动模式密度，曲线经过变宽和光滑，可以看出非晶硅的喇曼光谱与它是很相似的. 在图 3-37 中的红外吸收谱也大体上相似，但比喇曼谱有更多的峰的结构. 利用激光的高度单色性和高亮度，把喇曼光谱的灵敏度大大提高了，可以用喇曼光谱的峰是尖锐还是弥散的做为检验材料是晶态还是非晶态的一种手段.

第四章 能带理论

能带理论是目前研究固体中电子运动的一个主要理论基础.在本世纪二十年代末和三十年代初期，在量子力学运动规律确立以后，它是在用量子力学研究金属电导理论的过程中开始发展起来的. 最初的成就在于定性地阐明了晶体中电子运动的普遍性的特点,例如,在这个理论的基础上,说明了固体为什么会有导体、非导体的区别;晶体中电子的平均自由程为什么会远大于原子的间距……等,这些经典电子理论中遇到的困难. 特别是正在这个时候,半导体开始在技术上应用,能带论正好提供了分析半导体理论问题的基础,有力地推动了半导体技术的发展. 五十年代,特别是六十年代,由于研究固体的实验工作的重大发展,提供了大量的实验数据,和由于大型、高速电子计算机的应用,使能带理论的研究从定性的普遍性规律发展到对具体材料复杂能带结构的计算.

能带理论是一个近似的理论. 在固体中存在大量的电子，它们的运动是相互关联着的，每个电子的运动都要受其它电子运动的牵连，这种多电子系统严格的解显然是不可能的. 能带理论是单电子近似的理论，就是把每个电子的运动看成是独立的在一个等效势场中的运动. 在大多数情况下,人们最关心的是价电子,在原子结合成固体的过程中价电子的运动状态发生了很大的变化，而内层电子的变化是比较小的,可以把原子核和内层电子近似看成是一个离子实. 这样价电子的等效势场,包括离子实的势场,其它价电子的平均势场以及考虑电子波函数反对称性而带来的交换作用. 单电子近似最早用于研究多电子原子，又称为哈特里(Hartree)-福克(Фок)自洽场方法,在一些量子力学的教科书中

均有介绍，关于单电子近似理论背景的论述超出了本教材的内容范围.

能带理论的出发点是固体中的电子不再束缚于个别的原子，而是在整个固体内运动，称为共有化电子. 在讨论共有化电子的运动状态时假定原子实处在其平衡位置，而把原子实偏离平衡位置的影响看成微扰，对于理想晶体，原子规则排列成晶格，晶格具有周期性，因而等效势场 $V(\boldsymbol{r})$ 也应具有周期性. 晶体中的电子就是在一个具有晶格周期性的等效势场中运动，其波动方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\psi=E\psi \tag{4-1}$$

有

$$V(\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n) \tag{4-2}$$

$\boldsymbol{R}_n$为任意晶格矢量.

§ 4-1 布洛赫定理

这一节从(4-1)式等效势具有晶格周期性出发，讨论波动方程的解有什么特点.

布洛赫定理指出，当势场具有晶格周期性时，波动方程的解 ψ 具有如下性质：

$$\psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n)=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\psi(\boldsymbol{r}) \tag{4-3}$$

其中$\boldsymbol{k}$为一矢量. (4-3)式表明当平移晶格矢量$\boldsymbol{R}_n$时，波函数只增加了位相因子$e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}$. (4-3)式就是布洛赫定理. 根据布洛赫定理可以把波函数写成

$$\psi(\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u(\boldsymbol{r}) \tag{4-4}$$

其中 $u(\boldsymbol{r})$具有与晶格同样的周期性，即

$$u(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n)=u(\boldsymbol{r}) \tag{4-5}$$

(4-4)式表达的波函数称为布洛赫函数，它是平面波与周期函数的乘积.

下面给布洛赫定理一个简单的证明. 势场的周期性反映了晶

格的平移对称性，即晶格平移任意格矢量$\boldsymbol{R}_m$时势场是不变的. 可以引入描述这些平移对称操作的算符T_1, T_2, T_3，它们的定义是，对于任意函数$f(\boldsymbol{r})$，有

$$T_\alpha f(\boldsymbol{r}) = f(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{a}_\alpha), \quad \alpha = 1, 2, 3. \tag{4-6}$$

其中$\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$为晶格三个基矢. 显然，它们是相互对易的.

$$T_\alpha T_\beta f(\boldsymbol{r}) = T_\alpha f(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{a}_\beta) = f(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{a}_\beta + \boldsymbol{a}_\alpha)$$
$$= T_\beta T_\alpha f(\boldsymbol{r})$$

或

$$T_\alpha T_\beta - T_\beta T_\alpha = 0 \tag{4-7}$$

而平移任意晶格矢量$\boldsymbol{R}_m = m_1\boldsymbol{a}_1 + m_2\boldsymbol{a}_2 + m_3\boldsymbol{a}_3$，可以看成是$T_1$，$T_2$，$T_3$分别连续操作$m_1, m_2, m_3$次的总的结果.

在晶体中单电子运动的哈密顿量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})$$

它具有晶格周期性，则

$$T_\alpha H f' = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\boldsymbol{r}+\boldsymbol{a}_\alpha} + V(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{a}_\alpha)\right] f(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{a}_\alpha)$$
$$= \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\boldsymbol{r}} + V(\boldsymbol{r})\right] f(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{a}_\alpha)$$
$$= H T_\alpha f(\boldsymbol{r})$$

其中$\nabla_{\boldsymbol{r}+\boldsymbol{a}_\alpha}$只表示相应的$\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z$中变数$x, y, z$改变一常数值，这显然并不影响微分算符. 由于$f(\boldsymbol{r})$是任意的，上式表明$T_\alpha$和$H$是对易的，

$$T_\alpha H - H T_\alpha = 0. \tag{4-8}$$

(4-8)式以算符的形式表示出晶体中单电子运动的平移对称性.

由于存在对易关系(4-7)和(4-8)，根据量子力学可以选择H的本征态，使它同时为各平移算符的本征态

$$\left.\begin{array}{l} H\psi = E\psi \\ T_1\psi = \lambda_1\psi, T_2\psi = \lambda_2\psi, T_3\psi = \lambda_3\psi \end{array}\right\} \tag{4-9}$$

用$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$来标志量子态，或者引入一些相对应的量子数(例如，

在球对称场中，可选本征态为$-i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)$的本征态，相应本征值为$m\hbar$，$m$即用作为量子数）.

为了确定本征值λ_i，需要引入边界条件，与讨论晶格振动时相类似，选择周期性边界条件，也称玻恩-卡曼边界条件. 与(3.67)式相类似，周期性边界条件为

$$\left.\begin{aligned}\psi(\boldsymbol{r})=\psi(\boldsymbol{r}+N_1\boldsymbol{a}_1)\\ \psi(\boldsymbol{r})=\psi(\boldsymbol{r}+N_2\boldsymbol{a}_2)\\ \psi(\boldsymbol{r})=\psi(\boldsymbol{r}+N_3\boldsymbol{a}_3)\end{aligned}\right\}\tag{4-10}$$

N_1、N_2、N_3分别为沿$\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$方向的原胞数，总的原胞数$N=N_1\cdot N_2\cdot N_3$. 因此，λ_i受到严格的限制. 例如

$$\psi(\boldsymbol{r}+N_1\boldsymbol{a}_1)=T_1^{N_1}\psi(\boldsymbol{r})=\lambda_1^{N_1}\psi(\boldsymbol{r})$$

必须等于$\psi(\boldsymbol{r})$，因此，λ_1必须为以下形式

$$\lambda_1=e^{2\pi i\frac{l_1}{N_1}}$$

l_1为整数. 同样

$$\lambda_2=e^{2\pi i\frac{l_2}{N_2}},\quad \lambda_3=e^{2\pi i\frac{l_3}{N_3}}\tag{4-11}$$

如果引入矢量

$$\boldsymbol{k}=\frac{l_1}{N_1}\boldsymbol{b}_1+\frac{l_2}{N_2}\boldsymbol{b}_2+\frac{l_3}{N_3}\boldsymbol{b}_3$$

其中$\boldsymbol{b}_1$、$\boldsymbol{b}_2$、$\boldsymbol{b}_3$为倒矢量，有$\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j=2\pi\delta_{ij}$. 则本征值$\lambda_1$、$\lambda_2$、$\lambda_3$可以写成以下形式

$$\lambda_1=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_1}\quad \lambda_2=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_2}\quad \lambda_3=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{a}_3}\tag{4-12}$$

总之，由于对易关系(4-10)，可以选择H的本征态，同时为平移算符的本征态；这些本征态在平移算符的作用下的本征值具有(4-12)式的形式. 注意到平移任意晶格矢量$\boldsymbol{R}_m=m_1\boldsymbol{a}_1+m_2\boldsymbol{a}_2+m_3\boldsymbol{a}_3$，可以看成是$T_1$、$T_2$、$T_3$分别连续操作$m_1$，$m_2$，$m_3$次的结果，则有

$$\psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_m)=T_1^{m_1}T_2^{m_2}T_3^{m_3}\psi(\boldsymbol{r})=\lambda_1^{m_1}\lambda_2^{m_2}\lambda_3^{m_3}\psi(\boldsymbol{r})$$
$$=e^{i\boldsymbol{k}\cdot(m_1\boldsymbol{a}_1+m_2\boldsymbol{a}_2+m_3\boldsymbol{a}_3)}\psi(\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\psi(\boldsymbol{r})$$

这就是布洛赫定理.

$\boldsymbol{k}$ 称为简约波矢，是对应于平移操作本征值的量子数. 它的物理意义是表示原胞之间电子波函数位相的变化，以(4-12)中的 λ_1 为例，λ_1 表示沿 $\boldsymbol{a}_1$ 方向相邻原胞之间的位相差. 不同的 $\boldsymbol{k}$ 值表明原胞间的位相差是不同的. 但是需要注意，如果 $\boldsymbol{k}$ 改变一个倒格子矢量

$$\boldsymbol{G}_n=n_1\boldsymbol{b}_1+n_2\boldsymbol{b}_2+n_3\boldsymbol{b}_3,\ (n_1、n_2、n_3\text{为整数})$$

效果相当于(4-11)中 l_1、l_2、l_3 分别增加了 N_1、N_2、N_3 的整数倍，这完全不影响本征值 λ_1、λ_2、λ_3. 因此，为了使 $\boldsymbol{k}$ 能一一对应地表示本征值 λ_1、λ_2、λ_3，必须把 $\boldsymbol{k}$ 限在一定范围内，使它既能概括所有不同的 λ_1、λ_2、λ_3 取值，同时又没有两个 $\boldsymbol{k}$ 相差一个倒格子矢量 $\boldsymbol{G}_n$. 与晶格振动时相类似，最明显的办法是把 $\boldsymbol{k}$ 限制在 $\boldsymbol{k}$ 空间 $\boldsymbol{b}_1$、$\boldsymbol{b}_2$、$\boldsymbol{b}_3$ 形成的倒格子原胞之中，但实际上这往往不是最方便的，通常是选由原点出发的各倒格子矢量的垂直平分面，所围成的第一布里渊区，它具有环绕原点更为对称的优点.

由边界条件(4-10)可知，l_1, l_2, l_3 只能取整数值，也与晶格振动时相类似，

$$\boldsymbol{k}=\frac{l_1}{N_1}\boldsymbol{b}_1+\frac{l_2}{N_2}\boldsymbol{b}_2+\frac{l_3}{N_3}\boldsymbol{b}_3 \tag{4-13}$$

代表 $\boldsymbol{k}$ 空间中均匀分布的点，其密度为 $\frac{V}{(2\pi)^3}$. 在第一布里渊区中 $\boldsymbol{k}$ 的取值总数为 N，N 为原胞数.

§ 4-2 一维周期场中电子运动的近自由电子近似

这是最简单的一维模型. 通过这个模型的讨论，可以进一步了解在周期场中运动的电子本征态一些最基本的特点.

一、模型和微扰计算

图 4-1 中画出了一维周期场的示意图．所谓近自由电子近似是假定周期场的起伏比较小，作为零级近似，可以用势场的平均值

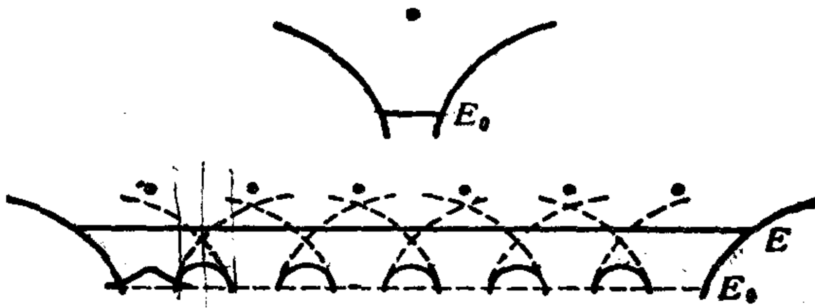


图 4-1　一维周期场

$\overline{V}$ 代替 $V(x)$．把周期起伏$[V(x)-\overline{V}]$做为微扰来处理．

零级近似的波动方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi^0+\overline{V}\psi^0=E^0\psi^0 \tag{4-14}$$

它的解便是恒定场 $\overline{V}$ 中自由粒子的解

$$\psi_k^0(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx},\quad E_k^0=\frac{\hbar^2k^2}{2m}+\overline{V} \tag{4-15}$$

上式在归一化因子中引入晶格长度 $L=Na$，N 为原胞的数目，a 是晶格常数(原子间距)．引入周期性边界条件可以得到 k 只能取下列值

$$k=\frac{l}{Na}(2\pi),(\ l=\text{整数}) \tag{4-16}$$

很容易验证波函数满足正交归一化条件．

$$\int_0^{Na}\psi_{k'}^{0*}\psi_k^0dx=\delta_{kk'}. \tag{4-17}$$

正是由于零级近似下的解为自由电子，所以称为近自由电子近似．

按照一般微扰理论的结果，本征值的一级和二级修正为

$$E_k^{(1)} = \langle k | \Delta V | k \rangle \tag{4-18}$$

$$E_k^{(2)} = \sum_{k'} \frac{|\langle k' | \Delta V | k \rangle|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0} \tag{4-19}$$

波函数的一级修正为

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{k'} \frac{\langle k' | \Delta V | k \rangle}{E_k^0 - E_{k'}^0} \psi_{k'}^0 \tag{4-20}$$

其中微扰项

$$\Delta V = V(x) - \overline{V}$$

具体写出 $E_k^{(1)}$ 为

$$E_k^{(1)} = \int |\psi_k^0|^2 [V(x) - \overline{V}] dx = \int |\psi_k^0|^2 V(x) dx - \overline{V}$$

其中前一项，按定义就等于平均势场 $\overline{V}$，因此能量的一级修正为0。

$E_k^{(2)}$和 $\psi_k^{(1)}$都需计算矩阵元$\langle k' | \Delta V | k \rangle$，由于 k' 和 k 两态之间的正交关系

$$\langle k' | \Delta V | k \rangle = \langle k' | V(x) - \overline{V} | k \rangle = \langle k' | V(x) | k \rangle$$

现在我们证明，由于 $V(x)$的周期性，上述矩阵元服从严格的选择定则．将

$$\langle k' | V(x) | k \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L e^{-i(k'-k)x} V(x) dx$$

按原胞划分写成

$$\langle k' | V(x) | k \rangle = \frac{1}{Na} \sum_{n=0}^{N-1} \int_{na}^{(n+1)a} e^{-i(k'-k)x} V(x) dx$$

对不同的原胞 n，引入积分变数 ξ

$$x = \xi + na$$

并考虑到 $V(x)$的周期性

$$V(\xi + na) = V(\xi)$$

就可以把前式写成

$$\langle k'|V(x)|k\rangle=\frac{1}{Na}\sum_{n=0}^{N-1}e^{-i(k'-k)na}\int_0^a e^{-i(k'-k)\xi}V(\xi)d\xi$$

$$=\left[\frac{1}{a}\int_0^a e^{-i(k'-k)\xi}V(\xi)d\xi\right]\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}[e^{-i(k'-k)a}]^n \qquad (4\text{-}21)$$

现在区分两种情况：

(1) $k'-k=n\dfrac{2\pi}{a}$，即 k' 和 k 相差 $\dfrac{2\pi}{a}$ 的整数倍，在这种情况下，显然，(4-21)式中的加式内各项均为1，因此

$$\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}[e^{-i(k'-k)a}]^n=1 \qquad (4\text{-}22)$$

(2) $k'-k\neq n\dfrac{2\pi}{a}$，在这种情况下，(4-21)式中的加式可用几何级数的结果，写成

$$\frac{1}{N}\sum_{n=0}^{N-1}[e^{-i(k'-k)a}]^n=\frac{1}{N}\frac{1-e^{-i(k'-k)Na}}{1-e^{-i(k'k)a}}$$

k'和k又可写成[见(4-16)式]

$$k'=\frac{l'}{Na}(2\pi),\ k=\frac{l}{Na}(2\pi),\ (l',l\ 均为整数)$$

因此，上式中的分子

$$1-e^{-i(k'-k)Na}=1-e^{-i2\pi(l'-l)}=0$$

同时，分母由于 $k'-k\neq n\dfrac{2\pi}{a}$，所以不为零．在这种情况下，矩阵元(4-21)恒为零．

综合以上，我们得到，如果 $k'=k+\dfrac{n}{a}2\pi$，则

$$\langle k'|V|k\rangle=\frac{1}{a}\int_0^a e^{-i2\pi\frac{n}{a}\xi}V(\xi)d\xi=V_n \qquad (4\text{-}23)$$

否则

$$\langle k'|V|k\rangle=0$$

很容易看到，上式中以 V_n 表示的积分实际上正是周期场 $V(x)$ 的第 n 个傅里叶系数.

根据这个结果，波函数考虑了一级修正(4-20)式后可以写成：

$$\psi_k=\psi_k^0+\psi_k^{(1)}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}+\sum_n\frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2-\left(k+\frac{n}{a}2\pi\right)^2\right]}\cdot\frac{1}{\sqrt{L}}e^{i\left(k+\frac{n}{a}\right)x}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}\left\{1+\sum_n\frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2-\left(k+\frac{n}{a}2\pi\right)^2\right]}e^{i\frac{n}{a}x}\right\} \qquad (4-24)$$

连加式内的指数函数，在 x 改变 a 的整数倍时，是不变的，这说明括号内为一周期函数. 这类似于布洛赫函数的形式：可以写成一个自由粒子波函数乘上具有晶格周期性的函数.

根据(4-23)，二级微扰能量可以写成

$$E_k^{(2)}=\sum_n\frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m}\left[k^2-\left(k+\frac{n}{a}2\pi\right)^2\right]} \qquad (4-25)$$

值得特别注意的是，当

$$k^2=\left(k+\frac{n}{a}2\pi\right)^2 \qquad (4-26)$$

也就是

$$k=-\frac{n\pi}{a} \qquad (4-27)$$

时，$E_k^{(2)}$ 趋于 $\pm\infty$. n 表示任意一个整数，也就是说，当 k 为 $\frac{\pi}{a}$ 的整数倍时，$E_k^{(2)}$ 趋向 $\pm\infty$. 很显然，该结果是没有意义的. 它只说明，以上的微扰论方法，对于在(4-27)式附近的 k 是发散的，因此

不适用．但是进一步分析发散产生的原因，可以指出如何正确处理问题的线索．

(4-20)表明，根据微扰理论，在原来零级波函数 ψ_k^0 中，将掺入与它有微扰矩阵元的其它零级波函数 $\psi_{k'}^0$，而且，它们的能量差愈小，掺入的部分就愈大．在这个问题中，与 k 态有矩阵元的只是 $k'=k+\frac{n}{a}$ 各态．上述发散的结果实际反映，当 k 为 $-\frac{n\pi}{a}$ 时，则有另外一个状态

$$k'=\frac{n\pi}{a}$$

它们相差 $k'-k=\frac{n}{a}(2\pi)$，因此有矩阵元，而且，能量差为零，从而导致了发散的结果．

根据上述，对于接近 $-\frac{n\pi}{a}$ 的 k 状态，例如

$$k=-\frac{n\pi}{a}(1-\Delta),\Delta\ll 1 \tag{4-28}$$

在周期场的微扰作用下，最主要的影响将是掺入了和它能量接近的状态，见图4-2．

$$k'=k+\frac{n}{a}(2\pi)=\frac{n\pi}{a}(1+\Delta) \tag{4-29}$$

针对这种情况，适当的近似处理方法是，忽略所有其它掺入的状态，把波函数写成

$$\psi=a\psi_{k'}^0+b\psi_k^0 \tag{4-30}$$

其中 k 和 k' 如(4-28)和(4-29)所给出．然后，直接根据波动方程去确定 a、b 以及本征值．也就是说，这里比上面用的微扰方法更精确地考虑了影响最大的态(4-29)(不再把它看成"微扰项")，而忽略其它态的次要影响．

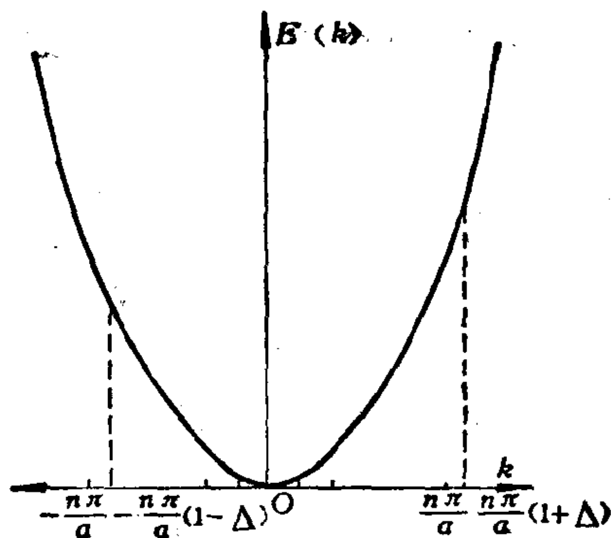


图 4-2 互相影响的状态

这种处理接近 $k=-\frac{n\pi}{a}$ 状态的方法，实际上就是一般简并微扰的方法. 在简并微扰的问题中，原来有若干状态能量相同，在零级微扰计算中，正是根据波动方程求得这些简并态之间的适当线性组合，其它能量不同状态的影响，只在进一步近似中才考虑. 与此相似，在(4-30)中我们取了(4-28)和(4-29)两态的线性组合. 虽然它们能量只是接近，而不是完全相同. 但是，这样做的精神是和简并微扰方法完全一致的.

把(4-30)代入波动方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)-E\right]\psi(x)=0$$

并考虑到

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\overline{V}\right]\psi_k^0(x)=E_k^0\psi_k^0(x)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\overline{V}\right]\psi_{k'}^0(x)=E_{k'}^0\psi_{k'}^0(x)$$

得

$$a(E_k^0 - E + \Delta V)\psi_k^0 + b(E_{k'}^0 - E + \Delta V)\psi_{k'}^0 = 0$$

上式分别乘以 ψ_k^{0*} 和 $\psi_{k'}^{0*}$ 并积分，得到下列 a、b 必须满足的关系式

$$\begin{cases}(E_k^0 - E)a + V_n^* b = 0 \\ V_n a + (E_{k'}^0 - E)b = 0\end{cases} \tag{4-31}$$

其中用到 $\langle k|\Delta V|k\rangle = \langle k'|\Delta V|k'\rangle = 0$，以及

$$\langle k|\Delta V|k'\rangle = \langle k'|\Delta V|k\rangle^* = V_n^*$$

[见(4-22)、(4-29)、(4-23)式]. (4-31)作为 a 和 b 的代数方程，有解条件为

$$\begin{vmatrix} E_k^0 - E & V_n^* \\ V_n & E_{k'}^0 - E \end{vmatrix} = 0$$

即

$$(E_k^0 - E)(E_{k'}^0 - E) - |V_n|^2 = 0 \tag{4-32}$$

它的解给出本征值

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}\{(E_k^0 + E_{k'}^0) \pm [(E_k^0 - E_{k'}^0)^2 + 4|V_n|^2]^{1/2}\} \tag{4-33}$$

现在分别讨论两种情况：

(1) $|E_k^0 - E_{k'}^0| \gg |V_n|$

这显然表示 k 离 $-\frac{n\pi}{a}$ 较远，所以和 k' 态能量还有较大的差别. 对于这种情形，若把(4-33)按 $|V_n|/(E_k^0 - E_{k'}^0)$ 展开，取一级近似即得

$$E_{\pm} = \begin{cases} E_{k'}^0 + \dfrac{|V_n|^2}{E_{k'}^0 - E_k^0} \\ E_k^0 - \dfrac{|V_n|^2}{E_{k'}^0 - E_k^0} \end{cases} \tag{4-34}$$

这里假设了 k 和 k' 对应于(4-28)和(4-29)式 $\Delta > 0$（即 $E_{k'}^0 > E_k^0$）的情形. 我们注意(4-34)实际上和前节对 k 和 k' 的一般微扰计

算结果相似，只不过在 k 的情形只保留了 k' 项的影响，在 k' 的情形只保留了 k 项的影响. 换句话说，只考虑了 k、k' 在微扰中的相互影响. 需要强调的是相互影响的结果，使原来能量较高的 k' 态提高，原来能量较低的 k 态下压. 这是量子力学中普遍的结果，在微扰作用下相互影响的两个能级，总是原来较高的能量升高了，原来较低的能量下降，有人形象地比喻为能级间的"排斥作用".

(2) $|E_k^0-E_{k'}^0|\ll|V_n|$

这表示 k 很接近 $-\frac{n\pi}{a}$ 的情形. 对 $(E_{k'}^0-E_k^0)/|V_n|$ 展开到一级得到

$$E_{\pm}=\frac{1}{2}\left\{E_k^0+E_{k'}^0\pm\left[2|V_n|+\frac{(E_{k'}^0-E_k^0)^2}{4|V_n|}\right]\right\} \tag{4-35}$$

根据(4-28)和(4-29)具体写出 E_k^0、$E_{k'}^0$,

$$\left.\begin{aligned}E_{k'}^0&=\overline{V}+\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2(1+\Delta)^2=\overline{V}+T_n(1+\Delta)^2\\E_k^0&=\overline{V}+\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2(1-\Delta)^2=\overline{V}+T_n(1-\Delta)^2\end{aligned}\right\} \tag{4-36}$$

其中 T_n 表示在 k 为 $\frac{n\pi}{a}$ 时的动能.

$$T_n=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \tag{4-37}$$

把(4-36)代入(4-35)得到

$$E_{\pm}=\left\langle\begin{aligned}&\overline{V}+T_n+|V_n|+\Delta^2T_n\left(\frac{2T_n}{|V_n|}+1\right)\\&\overline{V}+T_n-|V_n|-\Delta^2T_n\left(\frac{2T_n}{|V_n|}-1\right)\end{aligned}\right. \tag{4-38}$$

这个结果可以用图线的方式与零级能量加以比较，如图4-3所

示．两个相互影响的状态 ψ_k^0 与 $\psi_{k'}^0$，微扰后能量为 E_- 和 E_+，ψ_k^0 态原来能量 E_k^0 较低，微扰使它下降；$\psi_{k'}^0$ 态原来能量 $E_{k'}^0$ 较高，微扰使它上升．(4-38)表示当 $\Delta\to 0$ 时，$E_\pm$ 分别以抛物线方式趋于 $\bar{V}+T_n\pm|V_n|$．在图 4-4 中，还画出了 $\Delta<0$ 情形，得到完全对称的 E_k

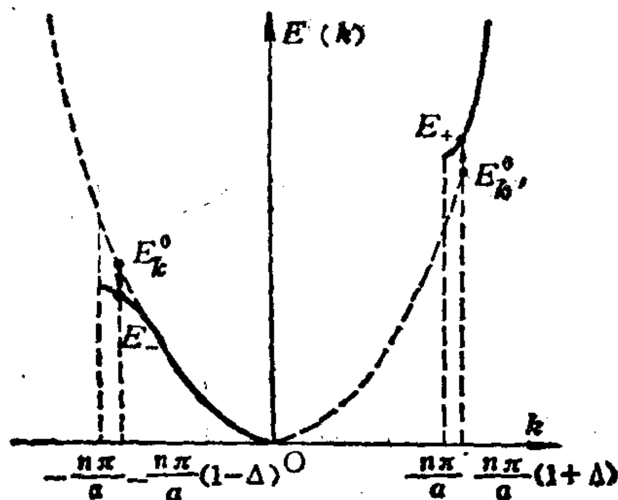


图 4-3 能量的微扰

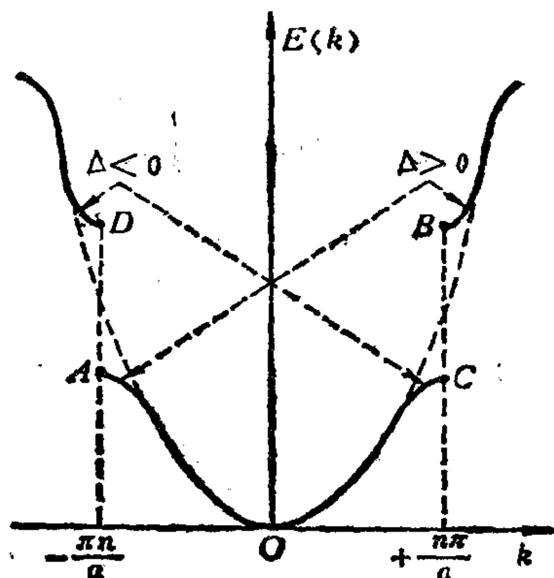


图 4-4 $k=\pm\dfrac{n\pi}{a}$ 处的微扰

图线．值得注意，图中 A 和 C（以及 B 和 D）实际代表同一状态，因为它们是从 $\Delta>0$ 和 $\Delta<0$ 两方当 $\Delta\to 0$ 的共同极限．

二、能带和带隙

在零级近似中，电子被看成自由粒子，能量本征值 E_k^0 作为 k 的函数，具有抛物线的形式．周期起伏势场的微扰，使 k 状态只与 $k+\dfrac{2\pi}{a}n$（n 为任意整数）的状态相互作用．$\left(\dfrac{2\pi}{a}n\right.$ 是一维晶格的倒格矢$\left.\right)$．在近自由电子近似模型中，若 k 不在 $\dfrac{\pi}{a}n$ 附近 $\left(\right.$为了表述简单，以后称为"一般的 k"，以示与 $\dfrac{\pi}{a}n$ 附近的 k 相区别$\left.\right)$ 与之有相互作用的所有状态，它们与 k 状态零级能量差大，满足

$$\left|E_k^0-E_{k+\frac{2\pi}{a}n}^0\right|\gg|V_n|$$

可以利用非简并微扰的结果(4-24)和(4-25)，这时 能量 的修正很小，可忽略不计．但是当 k 取值为$\left(-\frac{\pi}{a}n\right)$时，与之有相互作用的状态中，存在一个（且仅有一个）$\left(\frac{\pi}{a}n\right)$状态，二 者零级能量相等，而其它状态与其零级能 量 差很大．当 k 取值在$\left(-\frac{\pi}{a}n\right)$附近时相类似，在$\left(\frac{\pi}{a}n\right)$附近有一个状态，它们之间 k 取值相差$\frac{2\pi}{a}n$（有相互作用），而且零级能量相近．对于后面两种情况，微扰计算时只需要计入能量相等（或相近）的两个状态之 间 的相互影响，这就是简并微扰的情况，微扰的结果是原来能级较高的更高了，原来能级较低的向下降，（所谓能级间的排斥作用）．上面的分析说明，由于周期势场的微扰，$E(k)$函数将在 k 为$\frac{\pi}{a}n$ 处断开，能量 的突变为 $2|V_n|$，如图 4-5 所示．

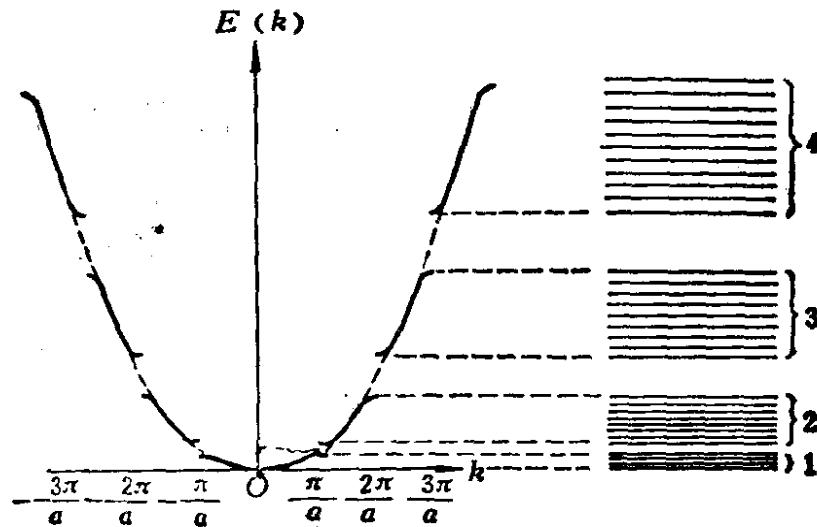


图 4-5　$E(k)$图和能带

根据(4-16)

$$k=\frac{l}{Na}(2\pi)$$

对应每一个 l 有一个量子态，它的能量可以从 $E(k)$ 图上找出．这样把所有量子态的能级都画出来，显然将得到如图 4-5 右方所示情形．当 N 很大时，k 的取值是十分密集的，相应的能级也同样十分密集，因此有时称之为准连续的．这里最重要的特点是准连续能级分裂为一系列的带 1,2,3,···，它们分别对应于

$$k=-\frac{\pi}{a}——+\frac{\pi}{a}\ ,(\text{带 }1)$$

$$k=-\frac{2\pi}{a}——-\frac{\pi}{a},\ +\frac{\pi}{a}——\frac{2\pi}{a},\ (\text{带 }2)$$

$$k=-\frac{3\pi}{a}——-\frac{2\pi}{a},\ +\frac{2\pi}{a}——+\frac{3\pi}{a},\ (\text{带 }3)$$

···

各带间的间隔直接对应于 $E(k)$ 图线在 $k=\frac{\pi}{a}n$ 处的间断值 $2|V_1|,2|V_2|,2|V_3|,\cdots$．周期场的变化愈激烈，各傅里叶系数也愈大，能量间隔也将更宽．周期场中运动的电子的能级形成能带是能带论最基本的结果之一．我们将看到，正是这个结论，提供了导体和非导体的理论说明．各能带之间的间隔称为"带隙"．在带隙中不存在能级．

和在晶格振动问题中一样，在 $k—k+\Delta k$ 之间 k 的取值数目为

$$\frac{Na}{2\pi}\Delta k$$

我们注意，各个能带所对应 k 的取值范围正好是 $\frac{2\pi}{a}$，因此，各带所包含 k 的取值数为

$$\frac{Na}{2\pi}\times\frac{2\pi}{a}=N$$

等于原来晶格中原胞的数目．计入自旋，每个能带中包含有 $2N$ 个量子态．

前面在以自由粒子为零级近似的微扰理论中，我们以零级近似中的波矢 k 来标志量子态，而且得到的波函数具有类似于布洛赫函数的形式，如(4-24)式可以写成

$$e^{ikx}\times\text{周期函数} \qquad (4\text{-}39)$$

应该注意的是，只有在可以以自由粒子为零级近似的情况下，(即可以认为周期势场起伏很小)，才有可能这样引入 k 来标志状态，它是有局限性的一种特殊情况．在 4-1 节我们证明了在周期场中运动的电子，可以引入简约波矢 $\bar{k}$(在这里为了表述方便暂时把简约波矢写成 $\bar{k}$) 做为平移算符的量子数，这是普遍的结果，不依赖于周期势场的具体形式．这一节引入的自由粒子波矢 k 与一般量子数简约波矢 $\bar{k}$ 之间既有联系又有区别，下面结合一维情况具体进行说明．简约波矢 $\bar{k}$ 取值需限制在某一指定的范围，通常为简约布里渊区．对于一维晶格，简约布里渊区为

$$-\frac{\pi}{a}\text{—}+\frac{\pi}{a}$$

而自由粒子波矢 k 取值是没有限制的．另一方面，既然简约波矢 $\bar{k}$ 是平移算符的一般量子数，它应该能概括各种特殊情况下的结果，因而 $\bar{k}$ 与 k 应该是有联系的，在一维情况下，我们可以把 k 分解如下：

$$k=\frac{2\pi}{a}m+\bar{k}, \qquad (m\text{ 为整数})$$

这样(4-39)就成为

$$e^{i\bar{k}x}\left[e^{i\frac{2\pi}{a}m\cdot x}\times(\text{周期函数})\right]$$

由于 $e^{i\frac{2\pi}{a}mx}$ 是一个周期函数，所以括号内的函数正好相当于一般

布洛赫函数中的周期函数因子 $u(x)$。这就是说在 $-\frac{\pi}{a}$—$+\frac{\pi}{a}$ 范围以外的 k，如果用 $\bar{k}$ 来标志，应当通过把 k 改变 $\frac{2\pi}{a}$ 的倍数，使它落于 $-\frac{\pi}{a}$—$+\frac{\pi}{a}$ 的范围，如图 4-6 所示，a 通过移 $-\frac{2\pi}{a}$ 到 a'，b 通过移 $\frac{2\pi}{a}$ 到 b'，……。按照这种方式，原来用 k 标志的 $a,b,c,d,\cdots$ 各段，如果用 $\bar{k}$ 标志，则应成为图中 a',b',c',d'、…。

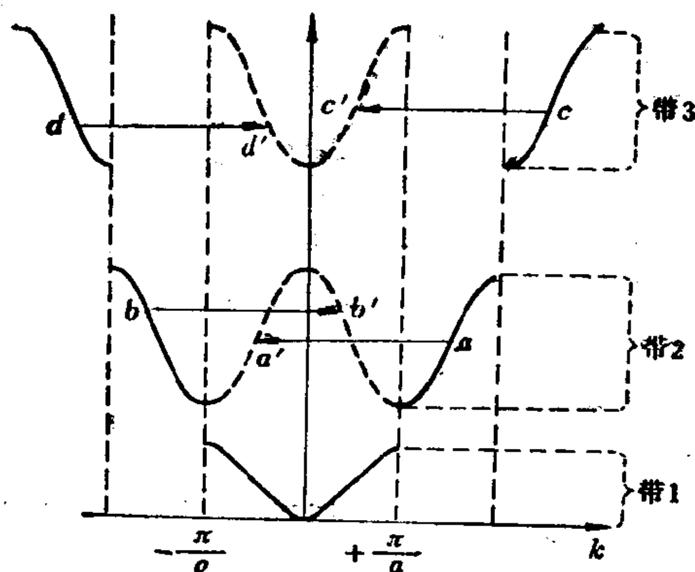


图 4-6 k 与简约波数 $\bar{k}$ 之间的关系

从图 4-6 可以明显看到，每一个能带各状态对应于在 $-\frac{\pi}{a}$—$+\frac{\pi}{a}$ 间不同的简约波矢 $\bar{k}$；对于同一个 $\bar{k}$ 有能量高低不同的一系列状态，分属于能带 1,2,……。所以一般地标志一个状态需要表明：

(1) 它属于哪一个带；

（2）它的简约波矢等于$\bar{k}$什么．

也就是说，在用简约波矢$\bar{k}$来标志状态时必须同时指明它属于哪一个能带，否则是不确定的．

在讨论了k与$\bar{k}$之间的相互关系之后，可以用简约波矢的观点阐明近自由电子近似的微扰计算．零级近似下的自由粒子的解也可以用简约波矢来表示，和图 4-6 中一样，可以通过移动$\frac{2\pi}{a}m$把在$-\frac{\pi}{a}$—$+\frac{\pi}{a}$范围以外的k值移入简约布里渊区，如图 4-7 中的细线．这时零级波函数可以写成

$$\psi_k^0(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}=e^{i\bar{k}x}\left[\frac{1}{\sqrt{L}}e^{i\frac{2\pi}{a}mx}\right]$$

括号内为周期函数．值得注意的是，在用简约波矢描述自由电子解时，也必须指出它属于哪一个能带．周期势场的起伏只是使得不同能带相同简约波矢$\bar{k}$的状态之间相互影响．在图4-7 中可以明显

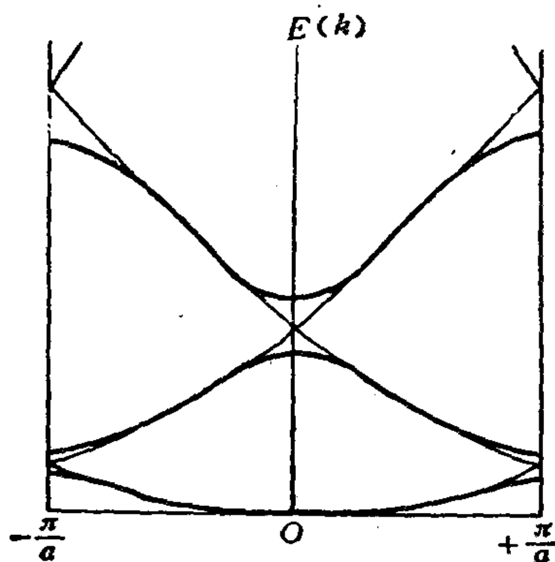


图 4-7 近自由电子近似的简约波数表示

地看出：对于"一般的$\bar{k}$"这些状态间的能量差比较大，而在$\bar{k}=0$和$\bar{k}=\pm\frac{\pi}{a}$及其附近，存在二个状态，它们的能量相等或是能量相

近.因此,对于"一般的 $\bar{k}$",在近自由电子近似的微扰计算中,可以利用非简并微扰,而在 $\bar{k}=0, \pm\frac{\pi}{a}$ 及其附近,必须用简并微扰来处理. 由于"能级间的排斥作用",使得在 $\bar{k}=0$ 和 $\pm\frac{\pi}{a}$ 处,能级分裂,在不同能带之间出现带隙.

§ 4-3 三维周期场中电子运动的近自由电子近似

可以用和前节完全相似的方法讨论三维的情况:

一、模型和微扰计算

波动方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r})$$

其中 $V(\boldsymbol{r})$ 是具有晶格周期性的势场

$$V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_m)=V(\boldsymbol{r}) \tag{4-40}$$

其中 $\boldsymbol{R}_m$ 表示布拉伐格子的格矢量

$$\boldsymbol{R}_m=m_1\boldsymbol{a}_1+m_2\boldsymbol{a}_2+m_3\boldsymbol{a}_3$$

作为零级近似,用平均场 $\overline{V}$ 代替 $V(\boldsymbol{r})$,则波函数可以取波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的平面波

$$\psi_{\boldsymbol{k}}^0=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{4-41}$$

相应的本征值为

$$E_{\boldsymbol{k}}^0=\overline{V}+\frac{\hbar^2k^2}{2m}$$

在写出(4-41)中的归一化因子时,已假设晶体具有体积 V. 根据周期性边界条件(4-10),$\boldsymbol{k}$ 的允许取值为

$$\boldsymbol{k}=\frac{l_1}{N_1}\boldsymbol{b}_1+\frac{l_2}{N_2}\boldsymbol{b}_2+\frac{l_3}{N_3}\boldsymbol{b}_3$$

它是 $\boldsymbol{k}$ 空间均匀分布的点子，“密度”为 $\frac{V}{(2\pi)^3}$. 不难证明，波函数满足正交归一化条件

$$\int \psi_{\boldsymbol{k}'}^{0*}\psi_{\boldsymbol{k}}^{0}d\boldsymbol{r}=\delta_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}}$$

和一维晶格情况相似，微扰 $\Delta V(\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r})-\overline{V}$ 对本征值的一级修正 $\langle\boldsymbol{k}|\Delta V|\boldsymbol{k}\rangle$ 为零. 波函数的一级修正

$$\psi_{\boldsymbol{k}}^{(1)}=\sum_{\boldsymbol{k}'}{}' \frac{\langle\boldsymbol{k}'|\Delta V|\boldsymbol{k}\rangle}{E_{\boldsymbol{k}}^{0}-E_{\boldsymbol{k}'}^{0}}\psi_{\boldsymbol{k}'}^{0} \tag{4-42}$$

和本征值的二级修正

$$E_{\boldsymbol{k}}^{(2)}=\sum_{\boldsymbol{k}'}{}' \frac{|\langle\boldsymbol{k}'|\Delta V|\boldsymbol{k}\rangle|^2}{E_{\boldsymbol{k}}^{0}-E_{\boldsymbol{k}'}^{0}}$$

（由于 $\boldsymbol{k}'$、$\boldsymbol{k}$ 两态的正交性，微扰 $\Delta V=V(\boldsymbol{r})-\overline{V}$，可以用 $V(\boldsymbol{r})$ 代替）都要求计算矩阵元

$$\begin{aligned}\langle\boldsymbol{k}'|V|\boldsymbol{k}\rangle&=\frac{1}{V}\int e^{-i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}}\,V(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}\\&=\left[\frac{1}{v_0}\int e^{-i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{\xi}}\,V(\boldsymbol{\xi})d\boldsymbol{\xi}\right]\\&\quad\frac{1}{N}\sum_{m}e^{-i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_m}\end{aligned} \tag{4-43}$$

在上式中，完全和一维情况相似，把积分划分为不同原胞 m 内积分，然后引入相应积分变数 $\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{\xi}$，并应用 $V(\boldsymbol{r})$ 的周期性特点 (4-40). 根据 $\boldsymbol{k}$ 的取值条件，把 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}'$ 表示为

$$\boldsymbol{k}'=l_1'\frac{\boldsymbol{b}_1}{N_1}+l_2'\frac{\boldsymbol{b}_2}{N_2}+l_3'\frac{\boldsymbol{b}_3}{N_3}$$

$$k=l_1\frac{b_1}{N_1}+l_2\frac{b_2}{N_2}+l_3\frac{b_3}{N_3}$$

并考虑到 $R_m=m_1a_1+m_2a_2+m_3a_3$，(4-43)中的加式就成为

$$\sum_m e^{-i(k'-k)\cdot R_m}=\left(\sum_{m_1=0}^{N_1-1} e^{-2\pi i\frac{l_1'-l_1}{N_1}m_1}\right)\left(\sum_{m_2=0}^{N_2-1} e^{-2\pi i\frac{l_2'-l_2}{N_2}m_2}\right)\left(\sum_{m_3=0}^{N_3-1} e^{-2\pi i\frac{l_3'-l_3}{N_3}m_3}\right) \tag{4-44}$$

当

$$\frac{l_1'-l_1}{N_1}=n_1,\ \frac{l_2'-l_2}{N_2}=n_2,\ \frac{l_3'-l_3}{N_3}=n_3,$$

$$(n_1, n_2, n_3\text{为整数}) \tag{4-45}$$

显然各加式中每项均为 1，结果得 $N_1N_2N_3=N$. 假如 (4-45)中有任何一式未满足，则和一维情况相似，几何级数之和为 0. (4-45)的条件用 k 和 k' 表示成为

$$k'-k=n_1b_1+n_2b_2+n_3b_3=G_n\ (G_n\text{ 为倒格子矢量})$$

换一句话说，只有当 k' 和 k 相差为一倒格子矢量 G_n 时，它们之间矩阵元才不为 0，在这种情况下，根据(4-43)，矩阵元可以写成

$$\langle k'|V(r)|k\rangle=\frac{1}{v_0}\int_{\text{原胞}} e^{-iG_n\cdot\xi}V(\xi)d\xi=V_n$$

实际上，以上用 V_n(n 表示 $n_1n_2n_3$ 三个整数)表示的积分正是 $V(r)$ 展开为傅里叶级数的系数，

$$V(r)=\sum_n V_n e^{iG_n\cdot r}$$

把上述结果用于(4-42)，由于 k' 只限于 $k+G_n$ 各值，因此

$$\psi_k^{(1)}=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{ik\cdot r}\left(\sum_n{}'\frac{V_n}{E_k^0-E_{k+G_n}^0}e^{iG_n\cdot r}\right) \tag{4-46}$$

如果把指数函数中 r 改变一个格矢量 R_m，由于

$$R_m \cdot G_n = n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3$$

是整数．(4-46)括号内的函数值不变．这说明，波函数可以写成自由粒子波函数，乘上具有晶格周期性的函数．

在一维情形，当 k 的取值接近 $\frac{\pi}{a} n$ 时，一级微扰计算导致发散的结果，它实际反映应采用简并微扰计算，本征值在这些 k 值应发生突变．三维情况是完全类似的，当两个相互有矩阵元的状态 k 和 $k' = k + G_n$ 的零级能量相等时，$\psi_k^{(1)}$ 和 $E_k^{(2)}$ 趋于∞．导致发散的条件可以具体写为

$$|k|^2 = |k + G_n|^2$$

或

$$G_n \cdot \left(k + \frac{1}{2} G_n \right) = 0 \qquad (4-47)$$

(4-47)的几何意义是：在 k 空间中从原点所作的倒格子矢量 $-G_n$ 的垂直平分面的方程，如图 4-8 所示．也就是说，在倒格矢垂直平分面上及其附近的 k，前述非简并微扰是不适用的，应采用简

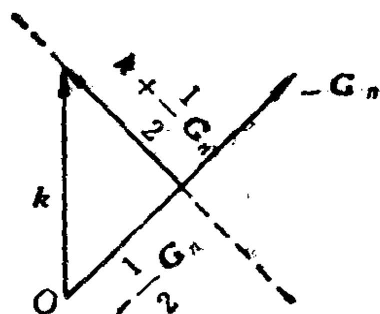


图 4-8　发散条件

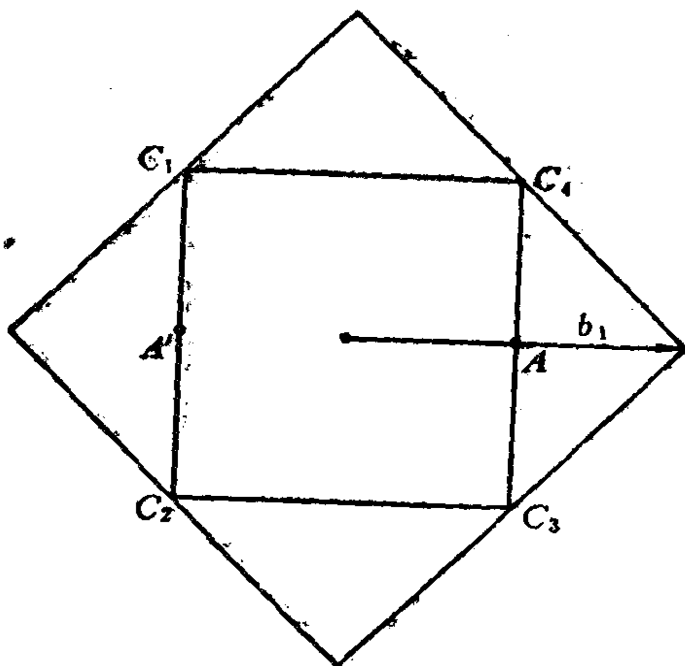


图 4-9　简单立方晶格中的简并态

并微扰。为了具体起见，图 4-9 中画出了简单立方晶格的倒格子空间的平面示意图，$\boldsymbol{b}_1$ 中垂面上的一点 A 与 $(-\boldsymbol{b}_1)$ 中垂面上的一点 A'，它们之间相差倒格矢有相互作用矩阵元，而且零级能量相等。从图中亦可看出四个顶角的状态 C_1, C_2, C_3, C_4，它们彼此之间亦相差倒格矢，且零级能量相等。这表明三维情况比一维情况复杂，简并态的数目不都是两个，有可能多于两个。

总之，三维情况的近自由电子近似，对于"一般的 $\boldsymbol{k}$"($\boldsymbol{k}$ 取值不在 $\boldsymbol{G}_n$ 中垂面及其附近)有相互作用各状态之间零级能量差大，符合非简并微扰条件；而对于在 $\boldsymbol{G}_n$ 中垂面及其附近的 $\boldsymbol{k}$，应采用简并微扰，简并微扰的结果，由于"能级间的排斥作用"而使得 $E(\boldsymbol{k})$ 函数在 $\boldsymbol{G}_n$ 中垂面处"断开"，即发生突变。

二、布里渊区和能带

了解三维情况的能带需要借助于布里渊区的概念。如果在 $\boldsymbol{k}$ 空间中把原点和所有倒格子的格矢 $\boldsymbol{G}_n$ 之间的连线的垂直平分面都画出来，$\boldsymbol{k}$ 空间被分割成许多区域，在每个区域内 E 对 $\boldsymbol{k}$ 是连续变化的，而在这些区域的边界处 $E(\boldsymbol{k})$ 函数发生突变，这些区域常称为布里渊区。图 4-10 是表征简单立方格子的 $\boldsymbol{k}$ 空间的二维示意图。图中心围绕原点的布里渊区称为第一布里渊区；再外面 4 个都标为 2 的区域合起来构成第二布里渊区……。第二、第三、……布里渊区在图中看来各分割为不相连的若干小区，但是实际上能量是连续的。属于一个布里渊区的能级构成一个能带，不同的布里渊区对应不同的能带。可以证明，每个布里渊区的体积是相等的，等于倒格子原胞的体积，计入自旋，每个能带包含有 $2N$ 个量子态(N 为晶体原胞的数目)。

三维和一维情况有一个重要的区别，不同能带在能量上不一定分隔开，而可以发生能带之间的交叠。在图 4-11(a)中，B 表示第二布里渊区能量最低的点，A 是与 B 相邻而在第一区的点，它的能量和 B 点是断开的。图 4-11(b) 表示从 0 到 A、B 联线上各点

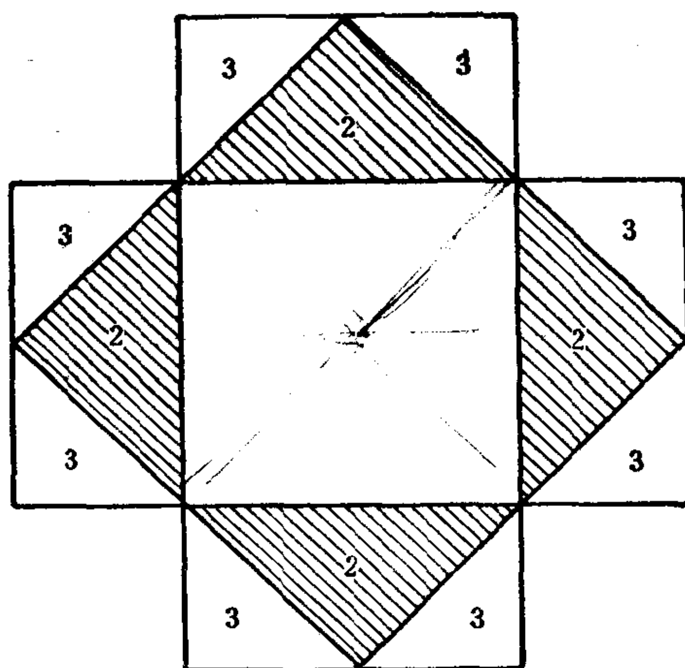


图 4-10　简单立方晶格 k 空间的二维示意图

的能量，在 A、B 间是断开的. C 点表示第一布里渊区能量最高的点，图 4-11 (c)表示沿 OC 各点的能量，如果，像图示的情形，C 点能量高于 B 点，则显然两个带在能量上将发生交叠，如图 4-11 (d)所示. 也就是说，沿各个方向(例如 OA, OC)在布里渊区界面 $E(k)$函数是间断的，但不同方向断开时的能量取值不同，因而有可能使能带发生交叠。

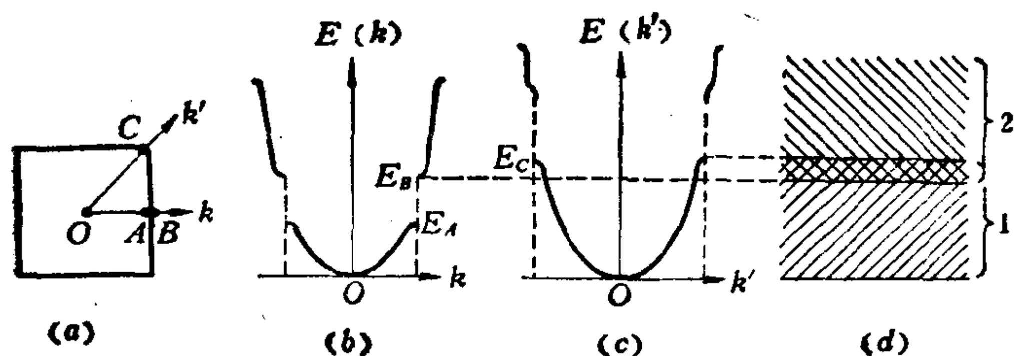


图 4-11　能带间的交叠

和一维情况一样，零级近似下的平面波波矢 k，与简约波矢 $\bar{k}$

之间既有联系又有区别．简约波矢的取值需限制在简约布里渊区之中，而简约布里渊区通常就定义为上述的第一布里渊区．而在简约布里渊区以外的 $\boldsymbol{k}$，总可以通过改变某一倒格矢 $\boldsymbol{G}_n$ 而移入．对于每一个简约波数 $\overline{\boldsymbol{k}}$ 有能量高低不同的一系列状态，分属于不同的能带．在用简约波矢 $\overline{\boldsymbol{k}}$ 来标志状态时，必须同时指明它属于哪一个能带，记为 $E_n(\overline{\boldsymbol{k}})$，$\psi_{n\bar{k}}(\boldsymbol{r})$，$n$ 标志能带，$\overline{\boldsymbol{k}}$ 为简约波矢．

下面列举几个最常遇到的布拉伐格子的简约布里渊区．

(1) 简单立方格子

$\boldsymbol{b}_1$、$\boldsymbol{b}_2$、$\boldsymbol{b}_3$ 是相互垂直，长度为 $\frac{2\pi}{a}$（a 为晶格常数）的矢量，形成的倒格子仍是简单立方．第一布里渊区就是原点和六个近邻格点连线的垂直平分面围成的立方体．

(2) 体心立方格子

其倒格子为面心立方．如体心立方的晶格常数为 a，则倒格子的格常数为 $\frac{4\pi}{a}$．它的第一布里渊区是原点和十二个近邻格点的连线的垂直平分面围成的正十二面体，如图 4-12 所示．

(3) 面心立方格子

其倒格子为体心立方，如原来格子晶格常数为 a，则倒格子的格常数为 $4\pi/a$．原点和 8 个近邻格点的连线的垂直平分面形成正八面体．和沿立方轴的 6 个次近邻的垂直平分面割去八面体的六个角，形成如图 4-13 所示的 14 面体——有时称为截角八面体．十四个面中八个面是正六边形，六个面是正四边形．图中标出对称点、轴所习惯用的符号．例如原点记为 Γ，$[\Gamma:(000)]$，六方面的中心记为 $L\left[L:\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right)\right]$；四方面的中心记为 X，$\left[X:\left(\frac{2\pi}{a},0,0\right)\right]$．$\Gamma X$ 轴记为 Δ 轴（实际上表示(100)方向)；ΓL 轴记为 Λ 轴（实际上表示(111)方向．

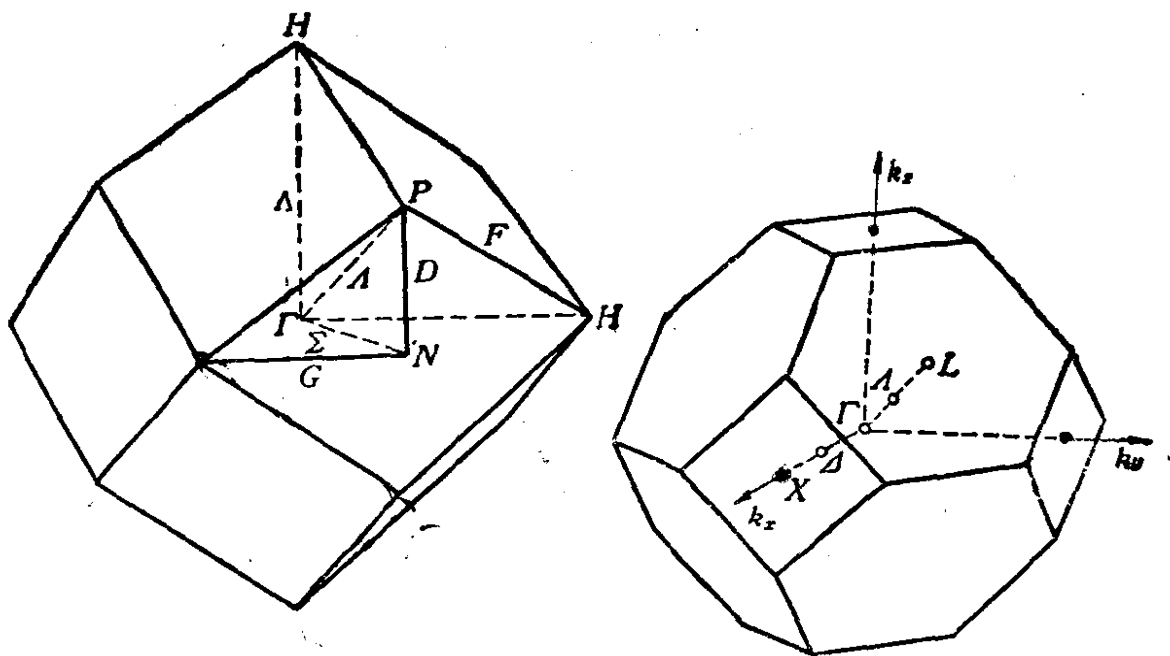


图 4-12 体心立方晶格的简约布里渊区　图 4-13 面心立方晶格的简约布里渊区

仿照一维情况，以面心立方晶格为例，具体分析一下如何把零级近似下的波矢 $\boldsymbol{k}$ 移入简约布里渊区. 图 4-14 中给出了沿 Δ 轴(ΓX 轴)的结果.

在三维情况下构造出各个布里渊区的几何结构是比较繁琐的，在本教材内不准备去讨论它. 下面将要提到的第 2、第 3……能带只是为了叙述的方便，并没有与各布里渊区相对应的确切的涵义.

当 $\boldsymbol{k}$ 在第一布里渊区时，Γ 点：$\boldsymbol{k}=(0,0,0)$，X 点：$\boldsymbol{k}=\left(0,\frac{2\pi}{a},0\right)$相应的能量值为

$$E_1^\Gamma=0$$

$$E_1^X=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2=\frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{a}\right)^2$$

这里取 E_1^Γ 为能量参考点，以$\frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{a}\right)^2$取为能量单位. 由 E_1^Γ 和 E_1^X 就可以示意画出图 4-14 中的 $E_1(\boldsymbol{k})$.

最近邻倒格点 M：$\boldsymbol{k}=\left(\frac{2\pi}{a},-\frac{2\pi}{a},\frac{2\pi}{a}\right)$移入简约布里渊区后对应 Γ 点，同时N点：$\boldsymbol{k}=\left(\frac{2\pi}{a},0,\frac{2\pi}{a}\right)$移到$X$点，如图4-15所示，得到

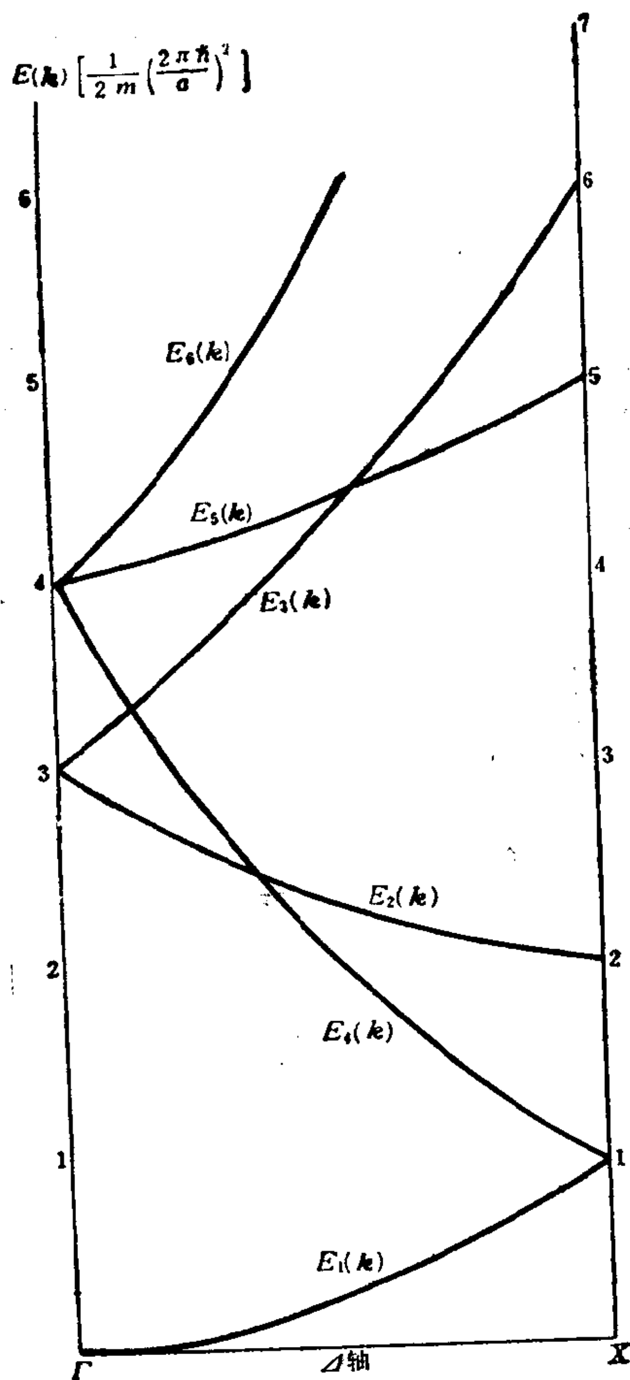


图 4-14 沿Δ轴的自由电子的 $E(\boldsymbol{k})$函数

$$E_2^{\Gamma}=3\times\frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{a}\right)^2$$

$$E_2^{X}=2\times\frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{a}\right)^2$$

由图 4-15 还可以看出与 MN 线段等价的共有 4 条，因而在Δ轴上 $E_2(\boldsymbol{k})$是四重简并的．同理，最近邻倒格点 P：$\boldsymbol{k}=\left(\frac{2\pi}{a},\frac{2\pi}{a},\frac{2\pi}{a}\right)$ 对应 Γ 点，相应 Q：$\boldsymbol{k}=\left(\frac{2n}{a},\frac{4\pi}{a},\frac{2\pi}{a}\right)$对应 X 点，$E_3(\boldsymbol{k})$ 也是四重简并的，如图 4-16 所示意：

$$E_3^{\Gamma}=3\times\frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{a}\right)^2$$

$$E_3^{X}=6\times\frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{a}\right)^2$$

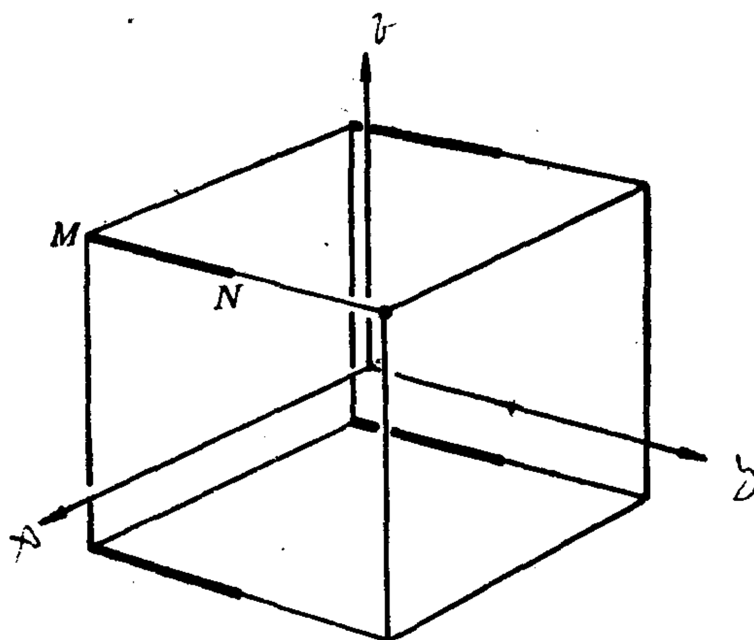


图 4-15 $\boldsymbol{k}$ 空间示意图

再考虑次近邻倒格点，W：$\boldsymbol{k}=\left(0,-\frac{4\pi}{a},0\right)$，在 W 点移至 Γ

点时图 4-17 中的H点：$\boldsymbol{k}=\left(0,-\frac{2\pi}{a},0\right)$移到$X$点，有

$$E_4^{\Gamma}=4\times\frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{a}\right)^2$$

$$E_4^{X}=\frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{a}\right)^2$$

近次邻倒格点 J：$\boldsymbol{k}=\left(0,0,\frac{4\pi}{a}\right)$移至$\Gamma$点，则图 4-18 中$K$点$\boldsymbol{k}=$

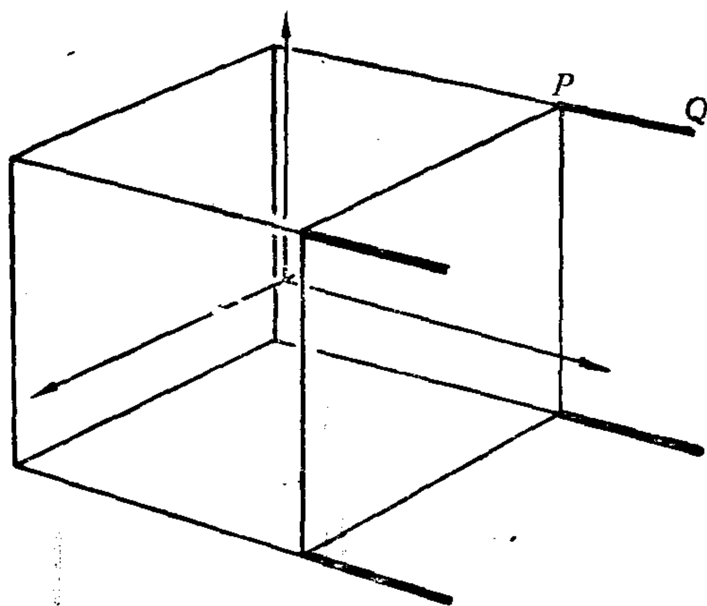


图 4-16　$\boldsymbol{k}$空间示意图

$\left(0,\frac{2\pi}{a},\frac{4\pi}{a}\right)$移到$X$点，有

$$E_5^{\Gamma}=4\times\frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{a}\right)^2$$

$$E_5^{X}=5\times\frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{a}\right)^2$$

JK 有四个等价的线段，$E_5(\boldsymbol{k})$ 是四重简并的. 同样图 4-19 中 S 点 $\boldsymbol{k}=\left(0,\frac{4\pi}{a},0\right)$对应 T 点，T 点：$\boldsymbol{k}=\left(0,\frac{6\pi}{a},0\right)$对应$X$ 点，有

$$E_6^{\Gamma}=4\times\frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{a}\right)^2$$

$$E_6^{X}=9\times\frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{a}\right)^2$$

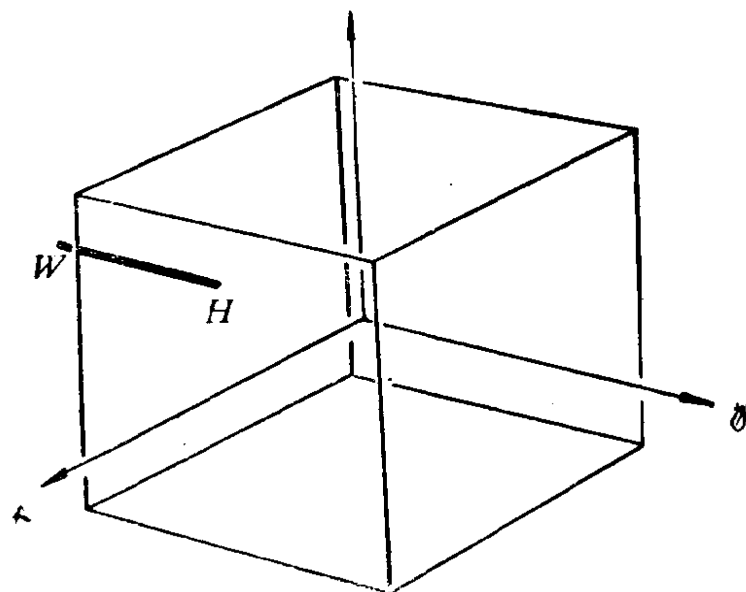


图 4-17 $\boldsymbol{k}$ 空间示意图

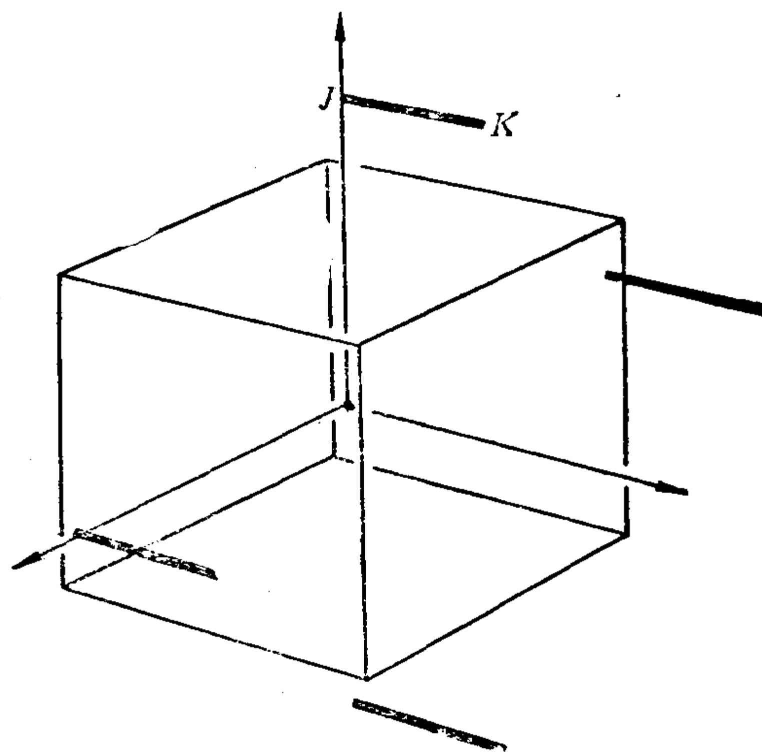


图 4-18 $\boldsymbol{k}$ 空间示 图

如此这般，就可以得到沿Δ轴的 $E(\boldsymbol{k})$图，图 4-14. 用完全相同的办法也可以得到沿其它方向(如沿 λ 轴)的 $E(\boldsymbol{k})$函数图.

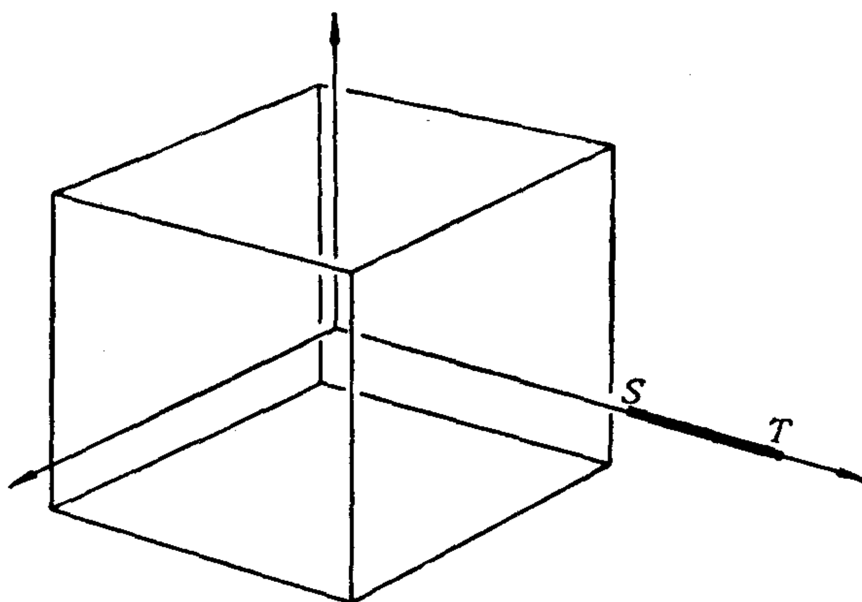


图 4-19 $\boldsymbol{k}$ 空间示意图

图 4-14 中给出了面心立方晶格用简约波矢表示的自由电子能量沿Δ轴的结果. 值得注意的是，无论是 Γ 点、X 点还是Δ轴，状态大都是高度简并的，这是因为 Γ 点、X 点、Δ轴都具有很高的对称性. 在计入周期场起伏的微扰作用以后，某些简并性将要消除，但并不是全部. 通常是用群论的方法来确定这些高简并态如何分裂. 在一维情况，由于在布里渊区中心和边界的简并都是二重的(见图 4-2)，可以用统一的表达式(只是 V_n 不同)来表述简并微扰的结果. 在三维情况则不行，简并微扰计算需要按不同的 $\boldsymbol{k}$，不同的能带分别来进行. 用简约波矢表述自由电子的能量在有些书中称为空晶格近似.

§ 4-4 赝　　势

赝字的意思是假、伪. 赝势表示不是真实的势. 赝势的概念

在能带计算中已被广泛的采用，这里做些简单的介绍.

首先是为什么要引入赝势？在近自由电子近似中曾假定周期势场的起伏是很小的，若把周期势场做傅氏展开

$$V(\boldsymbol{r})=\sum_n V_n e^{i\boldsymbol{G}_n\cdot\boldsymbol{r}}$$

意味着系数 V_n 是很小的. V_n 是联系 $\boldsymbol{k}$ 状态与 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n$ 状态之间的矩阵元,所谓 V_n 很小是指下述不等式

$$|E_{\boldsymbol{k}}^0-E_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n}^0|\gg V_n \tag{4-48}$$

能够经常被满足,(例如一维近自由电子近似中，只在 $k=0$，$k=\pm\frac{\pi}{a}$ 及其附近,有一对状态是不满足的),从而使计算大大简化.但是在实际材料中周期势场的起伏并不是很小,在原子核附近,库仑吸引作用使得 $V(\boldsymbol{r})$ 偏离平均值很远,如图 4-20 中(a)所示. 因此(4-48)式的条件并不是经常能满足的，从而使得对 $\boldsymbol{k}$ 状态的微扰计算需要包含很多 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n$ 的平面波的叠加.（原则上讲,凡是不满足(4-48)条件的都需要计入)为计算增加了困难,甚至变得在实际上是不可能完成的. 但是另一方面，许多金属材料的实验结果表明，近自由电子近似的计算结果对于它们的实际能带结构是适合的，这就产生了矛盾. 赝势的引入不仅可以使近自由电子近似能带计算方法大大简化，还可以(至少是部份地)解释产生上述矛盾的原因.

在固体中,人们最关心的是价电子,在原子结合成固体的过程中价电子的运动状态发生了很大的变化，而内层电子的变化是比较小的. 固体中价电子的波函数一般具有图 4-20(c)中所示意的形式. 在离子实之间的区域,波函数变化平滑,与自由电子的平面波很相近;在离子实内部的区域,波函数变化剧烈，上下摆动存在若干节点. 离子实内部区域波函数的这一特点是要与离子实内层

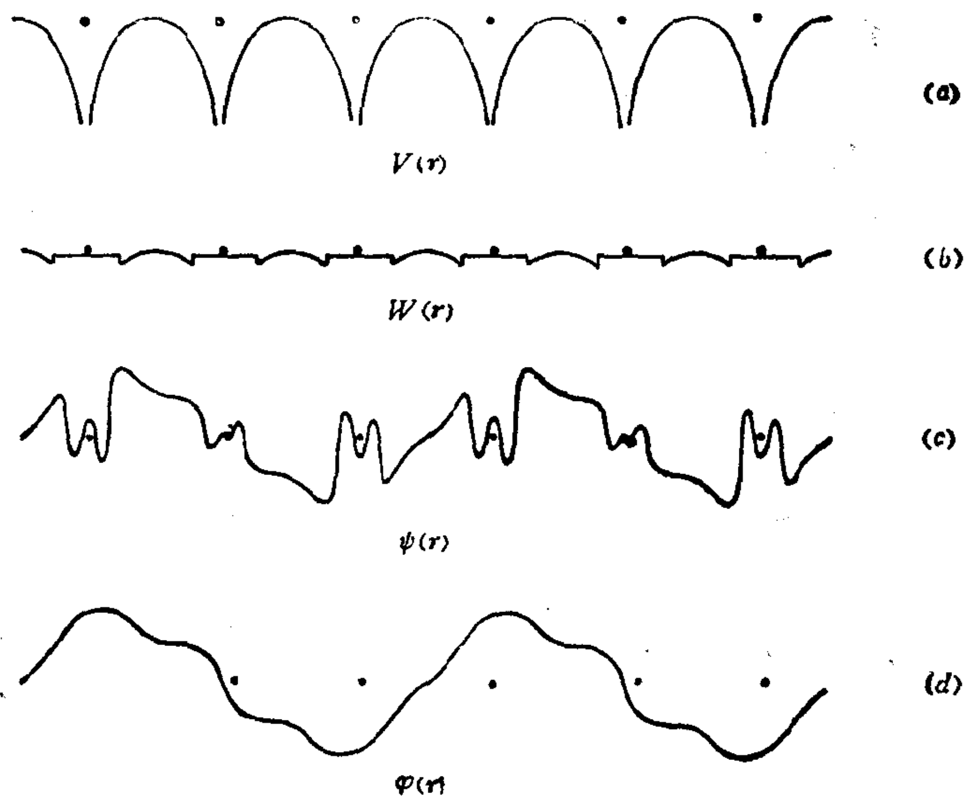


图 4-20 赝势方法的示意图

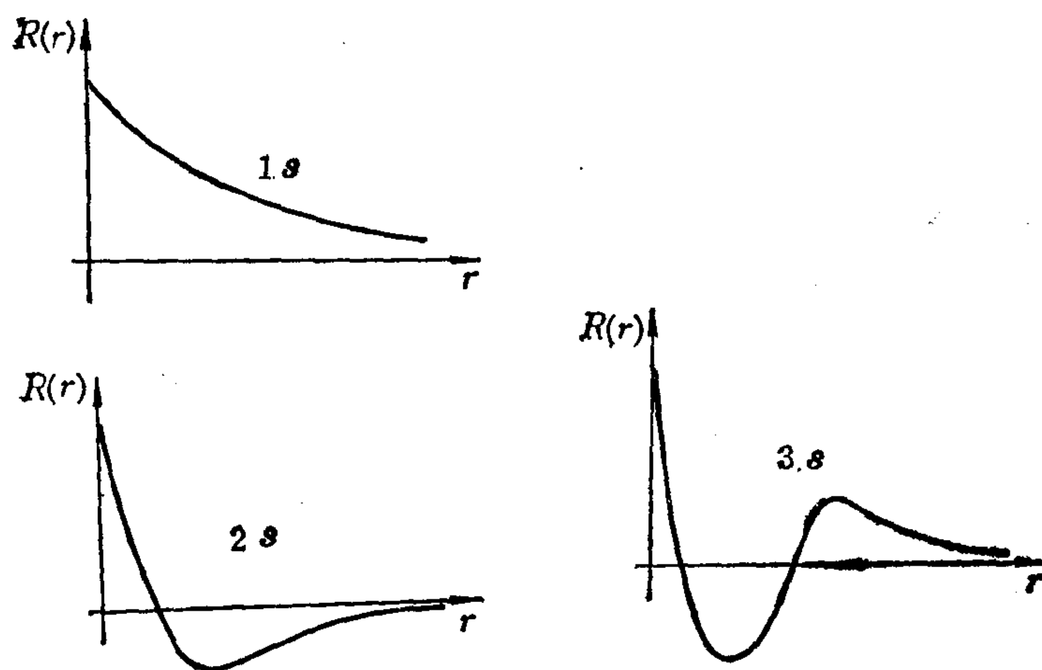


图 4-21 氢原子 1 s、2 s、3 s 态的径向函数

电子波函数正交的要求，类比原子的情况对这一点做一简单的说明. 图 4-21 中示意画出了氢原子 $1s$、$2s$、$3s$ 态的径向函数部分，随着主量子数 n 增加，波节数目增多，这就是波函数相互正交所要求的. $2s$ 态与 $1s$ 态正交，要求它们的径向函数的乘积积分等于零，$2s$ 态有一个节点，使得 $1s$ 态和 $2s$ 态的径向函数在一部分区域是同号的，另一部分区域是异号的. $3s$ 态径向函数有二个节点，使得它与 $1s$态、$2s$ 态径向函数，同时有部分区域同号，部分区域异号，以保证它们之间的正交，以此类推. 因此，越是外层的电子波函数的波长越短，动能越大. 固体中价电子的波函数，也要与原子内层电子波函数正交，因而在每个离子实内部出现若干节点.

可以证明，与内层电子波函数正交的要求，起着一种排斥势能的作用，它在很大程度上抵消了在离子实内部 $V(r)$ 的吸引作用. 最初的证明是基于能带计算的正交化平面波方法，随后也做了普遍性的证明. 由此提出了赝势的概念，即在离子实内部，用假想的势能取代真实的势能，求解波动方程时，若不改变其能量本征值及离子实之间的区域的波函数，则这个假想的势能就叫做赝势. 实际采用的赝势总是要使离子实内部的电子波函数尽可能的平坦. 赝势同时概括了离子实的吸引作用和波函数的正交要求，二者是相消的，如图 4-20 中的(b). 由赝势求出的波函数称为赝波函数，如图 4-20 中的(d)，在离子实之间的区域真实的势和赝势给出同样的波函数.

赝势应包含离子势和价电子的作用，成为有效势，它可以有多种具体的形式(当然它需要满足一定的条件)，我们可以选择某种模型势，其中包含有一个或几个参量，用与实验数据相比较的办法，来确定这些参量. 空中心模型是一个最简单的例子. 设原子为 Z 价的，那么价电子就是在 Z 价正离子的势能场中运动的，设离子实的半径为 R_c，空中心模型所表示的正离子赝势为：

当 $r>R_c$ 时，$V(r)=-\frac{Ze^2}{r}$

当 $r<R_c$ 时，$V(r)=0$

显然，这是一种理想化模型，认为在离子实内部，"排斥作用"和吸引作用完全抵消，而在离子实外部被看成是离子电荷 $+Ze$ 的库仑场. 在这个模型中，R_c 是唯一可以选择的参量，有些工作表明，若 R_c 选择得合适，这种模型尚能同实验结果相符合.

在使用赝势模型时，还要解决的一个问题是介电屏蔽. 与气体的离子不同，固体中的离子是浸在电子云中的，它的电荷使电子云极化，这种极化反过来起着屏蔽作用.

固体中离子模型势 $V_i(\boldsymbol{r})$ 是各个格点位置 $\boldsymbol{R}_l$ 上单个离子势的迭加，即

$$V_i(\boldsymbol{r})=\sum_l V_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_l)$$

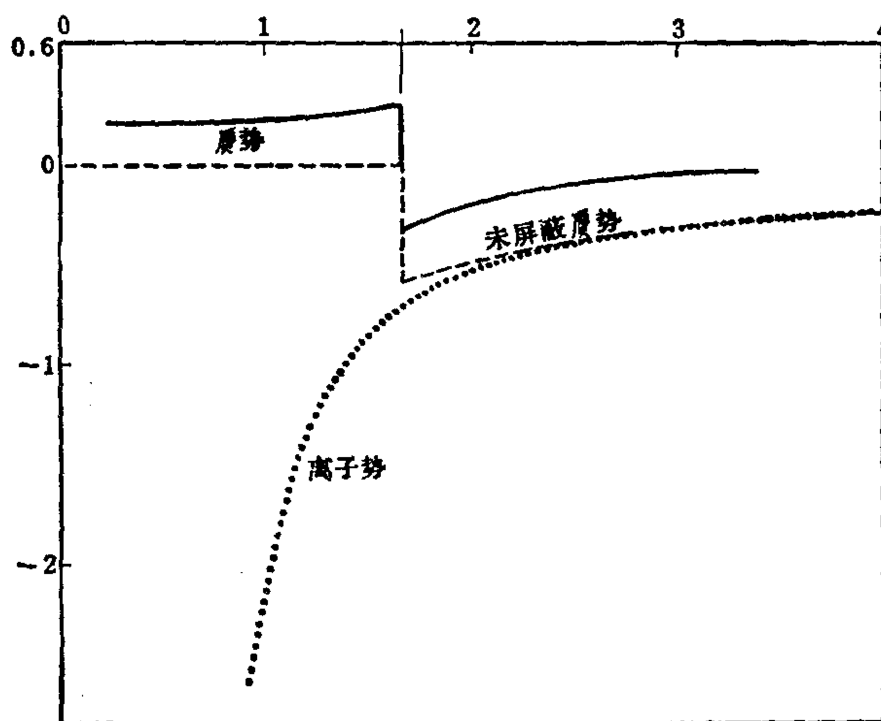


图 4-22 金属钠根据空中心模型的赝势

写成傅氏级数的形式就是

$$V_i(\boldsymbol{r})=\sum_{G}V(\boldsymbol{G}_n)e^{i\boldsymbol{G}_n\cdot\boldsymbol{r}}$$

在实际计算中，经常利用的是傅里叶分量$V(\boldsymbol{G}_n)$，可以证明介电屏蔽作用的结果，就是把$V(\boldsymbol{G}_n)$除以$\varepsilon(\boldsymbol{G}_n)$，$\varepsilon(\boldsymbol{G}_n)$为电子气的介电函数．图 4-22 中画出了金属钠空中心模型的赝势．点线是离子实的真实势，虚线是未屏蔽赝势，实线为计入屏蔽以后的赝势．

用赝势方法对很多金属材料做了能带计算，由于离子势的吸引作用和波函数正交要求二者的作用是相消的，使得计算结果接近于近自由电子近似的模型．赝势的方法也被用于研究半导体中的价带和导带。

§ 4-5　紧束缚近似——原子轨道线性组合法

紧束缚近似的出发点是，电子在一个原子附近时，将主要受到该原子场的作用，把其它原子场的作用看成是微扰作用。由此可以得到电子的原子能级与晶体中能带之间的相互联系．

一、模型与微扰计算

如果完全不考虑原子之间的相互影响，那末，在某格点

$$\boldsymbol{R}_m=m_1\boldsymbol{a}_1+m_2\boldsymbol{a}_2+m_3\boldsymbol{a}_3$$

附近的电子将以原子束缚态$\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$的形式环绕$\boldsymbol{R}_m$点运动，（这里假定是简单晶格，每个原胞中只含一个原子），φ_i表示孤立原子的波动方程的本征态

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)\right]\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)=\varepsilon_i\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)\tag{4-49}$$

$V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$为$\boldsymbol{R}_m$格点的原子势场，$\varepsilon_i$为某原子能级．晶体中电子运动的波动方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r})$$

$U(\boldsymbol{r})$ 为周期性势场，它是各格点原子势场之和．在紧束缚近似中把方程(4-49)看做 0 级近似．把 $U(\boldsymbol{r})-V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$ 看成微扰．环绕不同的格点，将有 N 个类似的波函数，它们具有相同的能量 $\mathscr{E}_i$，也就是说是 N 重简并的．这实际上是把原子间相互影响看做微扰的简并微扰方法，微扰以后的状态是 N 个简并态的线性组合，即用原子轨道 $\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$ 的线性组合来构成晶体中电子共有化运动的轨道 $\psi(\boldsymbol{r})$，因而也称为原子轨道线性组合法，简写为 LCAO．因此有：

$$\psi(\boldsymbol{r})=\sum_m a_m\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m) \tag{4-50}$$

把(4-50)代入晶体中电子的波动方程，并利用(4-49)式得到：

$$\sum_m a_m[\varepsilon_i+U(\boldsymbol{r})-V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)]\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

$$=E\sum_m a_m\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m) \tag{4-51}$$

当原子间距比原子轨道半径大时，不同格点的 φ_i 重叠很小，将近似认为

$$\int\varphi_i^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)d\boldsymbol{r}=\delta_{nm} \tag{4-52}$$

（这个近似只是为了数学表述上的简化，没有实质性的影响）．以 $\varphi_i^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$ 左乘(4-51)并积分就得到

$$\sum_m a_m\left\{\varepsilon_i\delta_{nm}+\int\varphi_i^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)[U(\boldsymbol{r})-V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)]\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)d\boldsymbol{r}\right\}$$

$$=Ea_n$$

化简得

$$\sum_m a_m \int \varphi_i^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)[U(\boldsymbol{r})-V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)]\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)d\boldsymbol{r}$$

$$=(E-\varepsilon_i)a_n \qquad (4\text{-}53)$$

注意 $\varphi_i^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$ 实际上有 N 种可能的选取办法，(4-53)式实际上是 N 个联立方程中的一个典型方程．先考虑(4-53)中的积分，若改换变数

$$\xi=\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m$$

并考虑到 $U(\boldsymbol{r})$ 为周期函数，(4-53)式中的积分可表示为

$$\int \varphi_i^*[\xi-(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_m)][U(\xi)-V(\xi)]\varphi_i(\xi)d\xi$$

$$=-J(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_m) \qquad (4\text{-}54)$$

(4-54)表明积分只决定于相对位置 $\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_m$，因此引入符号 $J(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_m)$．式中引入负号的原因是，$U(\xi)-V(\xi)$ 就是周期场减掉在原点的原子场，如图 4-23 所示，这个场仍为负值．

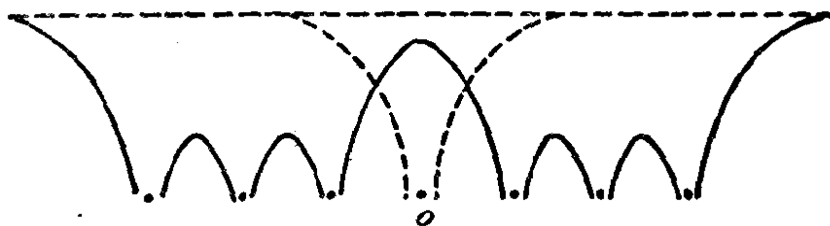


图 4-23　$U(\xi)-V(\xi)$ 示意图

将(4-54)式代入(4-53)式则得到：

$$-\sum_m a_m J(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_m)=(E-\varepsilon_i)a_n \qquad (4\text{-}55)$$

这是以 a_m 为未知数的齐次线性方程组，由于(4-53)方程组中系数只有 $(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_n)$ 决定，方程有下列简单形式的解：

$$a_m=Ce^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m} \qquad (4\text{-}56)$$

其中 C 为归一化因子，$\boldsymbol{k}$ 为任意常数矢量，代入(4-55)可以得到

$$E-\varepsilon_i=-\sum_m J(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_m)e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{R}_n)}$$

$$= -\sum_s J(\boldsymbol{R}_s) e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_s}$$

其中 $\boldsymbol{R}_s = \boldsymbol{R}_n - \boldsymbol{R}_m$. 注意式子的右方不依赖于 m 或 n. 这说明对于(4-56)形式的解,所有联立方程都化为同一条件,它实际上确定了上述解对应的本征值 E.

总结以上,对一个确定的 $\boldsymbol{k}$ 值,由(4-50)、(4-52)、(4-56)得到周期场中运动的解:

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m} \varphi_i(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_m) \tag{4-57}$$

本征值为

$$E(\boldsymbol{k}) = \varepsilon_i - \sum_s J(\boldsymbol{R}_s) e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_s} \tag{4-58}$$

在(4-57)中选定了归一化因子

$$C = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

N 表示原胞总数[应用(4-52)可以验证(4-57)满足归一化条件].

很容易验证,(4-57)式表示的 $\psi_{\boldsymbol{k}}$ 是布洛赫函数,因为(4-57)可以改写成

$$\psi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \left[\sum_m e^{-i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)} \varphi_i(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_m) \right]$$

括号内如 $\boldsymbol{r}$ 增加格矢量 $\boldsymbol{R}_n = n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3$, 它可以直接并入 $\boldsymbol{R}_m$,由于求和遍及所有的格点,结果并不改变连加式的值,这表明括号内是一周期性函数. 而矢量 $\boldsymbol{k}$ 为简约波数,它的取值应限制在简约布里渊区. 考虑到周期性边界条件

$$\boldsymbol{k} = \frac{l_1}{N_1}\boldsymbol{b}_1 - \frac{l_2}{N_2}\boldsymbol{b}_2 + \frac{l_3}{N_3}\boldsymbol{b}_3$$

共得 N 个如(4-57)形式的解. 正如一般简并微扰计算的结果一样, 它们和 N 个原子波函数 $\varphi_i(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_m)$ 之间存在么正变换的关

系.

$$\begin{pmatrix}\psi_{k_1}\\ \psi_{k_2}\\ \vdots\\ \psi_{k_N}\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{N}}\begin{pmatrix}e^{ik_1\cdot R_1}, & e^{ik_1\cdot R_2} & \cdots & e^{ik_1\cdot R_N}\\ \vdots & & & \vdots\\ e^{ik_N\cdot R_1}, & e^{ik_N\cdot R_2} & \cdots & e^{ik_N\cdot R_N}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_1)\\ \varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_2)\\ \vdots\\ \varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_N)\end{pmatrix}$$

与一般简并微扰一样，相当于进行了表象变换，由$\{\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m\}$表象变为$\{\psi_k\}$表象，在新的表象中哈密顿矩阵是对角化的.

由$E(\boldsymbol{k})$的表达式(4-58)可知，每一个$\boldsymbol{k}$相应一个能量本征值（一个能级），对应于准连续的N个$\boldsymbol{k}$值，$E(\boldsymbol{k})$将形成一准连续的能带. 因此，以上分析说明，形成固体时原子态将形成一相应的能带. 通常$E(\boldsymbol{k})$表达式(4-58)还可以做些简化，考查其中的

$$-J(\boldsymbol{R}_s)=\int\varphi_i^*(\boldsymbol{\xi}-\boldsymbol{R}_s)\Big[U(\xi)-V(\xi)\Big]\varphi_i(\boldsymbol{\xi})d\boldsymbol{\xi}\tag{4-59}$$

$\varphi_i^*(\boldsymbol{\xi}-\boldsymbol{R}_s)$和$\varphi_i(\boldsymbol{\xi})$表示相距为$\boldsymbol{R}_s$的两格点上的波函数，显然积分只有当它们有一定相互重叠时，才不为0. 重叠最完全的是$\boldsymbol{R}_s=0$，我们将用J_0表示，

$$J_0=-\int|\varphi_i(\boldsymbol{\xi})|^2[U(\boldsymbol{\xi})-V(\boldsymbol{\xi})]d\boldsymbol{\xi}$$

其次是$\boldsymbol{R}_s$为近邻格点的格矢量. 一般只保留到近邻项，而把其它项略去，(4-58)式变为

$$E(\boldsymbol{k})=\varepsilon_i-J_0-\sum_{R_s=\text{近邻}}J(\boldsymbol{R}_s)e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_s}\tag{4-60}$$

下面讨论两个简单的例子.

例 1：简单立方晶格中由原子s态$\varphi_s(\boldsymbol{r})$形成的能带.

s态波函数是球对称的，在各个方向重叠积分相同，因此在(4-60)式中$J(\boldsymbol{R}_s)$有相同的值，简单表示为：

$$J_1=J(\boldsymbol{R}_s),\ (\boldsymbol{R}_s\text{为近邻矢径})\tag{4-61}$$

s 态波函数为偶宇称，即$\varphi_s(-\boldsymbol{r})=\varphi_s(\boldsymbol{r})$，在近邻重叠积分(4-59)中，波函数的贡献为正，所以$J_1>0$。

简单立方晶格六个近邻格点为

$$(a,0,0),\quad (0,a,0),\quad (0,0,a),$$
$$(-a,0,0),\ (0,-a,0),\ (0,0,-a).$$

把近邻格矢 $\boldsymbol{R}_s$ 代入(4-60)，就得到

$$E(\boldsymbol{k})=\varepsilon_s-J_0-2J_1(\cos k_x a+\cos k_y a+\cos k_z a) \tag{4-62}$$

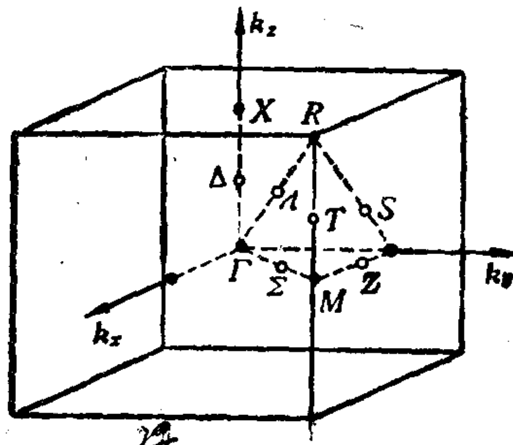


图 4-24 简单立方布里渊区

立方晶格的布里渊区是如图 4-24 所示的立方. 由(4-62)得到在 Γ、X、R 点的能量为:

Γ 点: $\boldsymbol{k}=(0,0,0)$

$$E^{\Gamma}=\varepsilon_s-J_0-6J_1$$

X 点: $\boldsymbol{k}=\left(\frac{\pi}{a},0,0\right)$

$$E^{X}=\varepsilon_s-J_0-2J_1$$

R 点: $\boldsymbol{k}=\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a}\right)$

$$E^{R}=\varepsilon_s-J_0+6J_1$$

因为$J_1>0$，Γ点和R 点分别对应带底和带顶. 能带和原子能级的关系如示意图 4-25 所示. 特别值得注意，带宽决定于 J_1，而

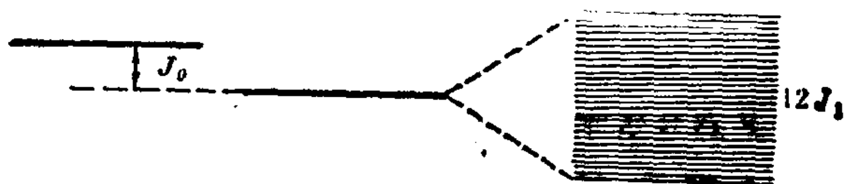


图 4-25 原子能级分裂成能带

J_1 的大小又主要决定于近邻原子波函数之间的相互重叠，重叠愈多，形成的能带也就愈宽.

例 2：简单立方晶格由原子 p 态形成的能带

原子 p 态是三重简并的，三个原子的 p 轨道可以写成：

$$\varphi_{p_x}=xf(r),\varphi_{p_y}=yf(r),\varphi_{p_z}=zf(r).$$

根据简单立方晶格的对称性可以证明这三个 p 轨道各自形成一个能带，其波函数为各自原子轨道的布洛赫和

$$\psi_k^{p_x}=C\sum_n e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\varphi_{p_x}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$$

$$\psi_k^{p_y}=C\sum_n e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\varphi_{p_y}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$$

$$\psi_k^{p_z}=C\sum_n e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\varphi_{p_z}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$$

各自能带的能量本征值仍可以用(4-60)式表示，只是近邻重叠积分 $J(\boldsymbol{R}_s)$是不完全相同的。以φ_{p_x}为例，电子云主要集中在 x 轴方向，六个近邻的重叠积分中，沿 x 轴的$(a,0,0)$与$(-a,0,0)$重叠积分大，用 J_1表示；其它四个近邻重叠积分小(它们彼此相等)，用 J_2表示，所以

$$E^{p_x}_{(k)}=\varepsilon_p-J_0-2J_1\cos k_xa-2J_2(\cos k_ya+\cos k_za) \tag{4-63}$$

同理可以得到

$$E^{p_y}_{(k)}=\varepsilon_p-J_0-2J_1\cos k_ya-2J_2(\cos k_xa+\cos k_za) \tag{4-64}$$

$$E^{p_z}_{(k)} = \varepsilon_p - J_0 - 2J_1\cos k_z a - 2J_2(\cos k_x a + \cos k_y a)$$

(4-65)

注意到原子 p 态是奇宇称,以 φ_{p_x} 为例,x 点与 $-x$ 点波函数是异号的。在图 4-26 中,示意画出了 4 个原子排列成正方原子轨道 φ_{p_x} 的正值和负值的区域,可以得到沿 x 轴的重叠积分 $J_1<0$,沿 y 轴、z 轴的重叠积分 $J_2>0$. 对于 φ_{p_y} 和 φ_{p_z} 也有相对应的结果.

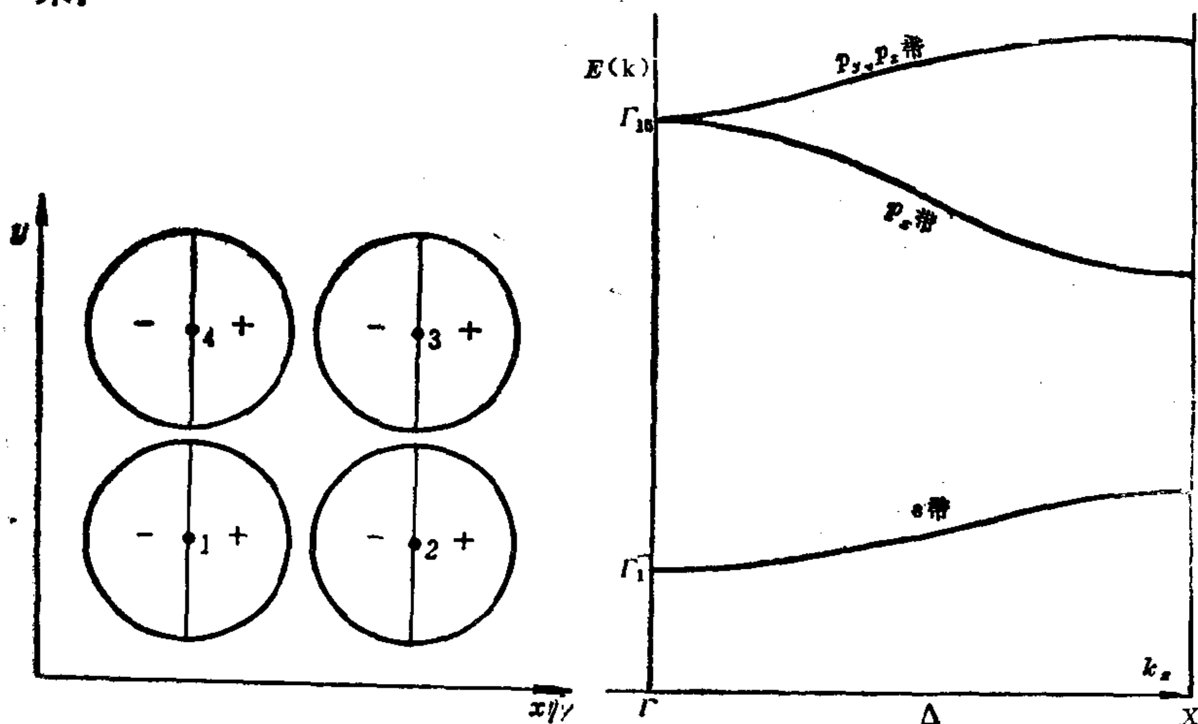


图 4-26 φ_{p_x}原子波函数的正值和负数区域

图 4-27 简单立方晶格 s 能带,p 能带沿 Δ轴$E(k)$函数

根据(4-62)、(4-63)、(4-64)和(4-65)式,在图 4-27 中画出了这些能带沿ΓX轴(也称Δ轴)$E(k)$函数的变化. 图中最下面的曲线为例 1 中的 s 态形成的能带;中间的一条是 p_x 态形成的能带;上面一条是 p_y 和 p_z 态形成的能带,沿 Δ 轴这两个能带是简并的. 图中Γ_1、Γ_{15}、Δ_1、Δ_5 等符号是标明对称性的,其意义将在下一节说明.

二、原子能级与能带的对应

1．上面讨论的是最简单的情况，一个原子能级ε_i对应一个能带，原子的各不同能级，在固体中将产生一系列相应的能带．图4-28中示意地表示了能级与能带的对应．在图中特别表示出，愈低的能带愈窄，愈高的能带愈宽．这是由于能量最低的带对应于最内层的电子，它们的电子轨道很小，在不同原子间很少相互重叠，因此，能带较窄．能量较高的外层电子轨道，在不同的原子间将有较多的重叠，从而形成较宽的带．在这种简单情况下，原子能级与能带之间有简单的对应关系，这时相应的能带可以称为ns带、np带、nd带···等．由于p态是三重简并的，对应的三个能带是相互交叠的，d态、···也有类似的情况．

2．有时，原子能级与能带之间并不存在上述简单的一一对应关系．在形成晶体的过程中，不同原子态之间有可能相互混合．在上面的讨论中只考虑了不同格点、相同原子态之间的相互作用，而略去了不同原子态之间的相互作用，这是一种近似，近似成立的条件是要求微扰作用远小于原子能级之间的能量差．通常可以用能带宽度反映微扰作用的大小．对于内层电子，能带宽度较小，能级与能带之间有简单的一、一对应；外层电子，能带较宽，能

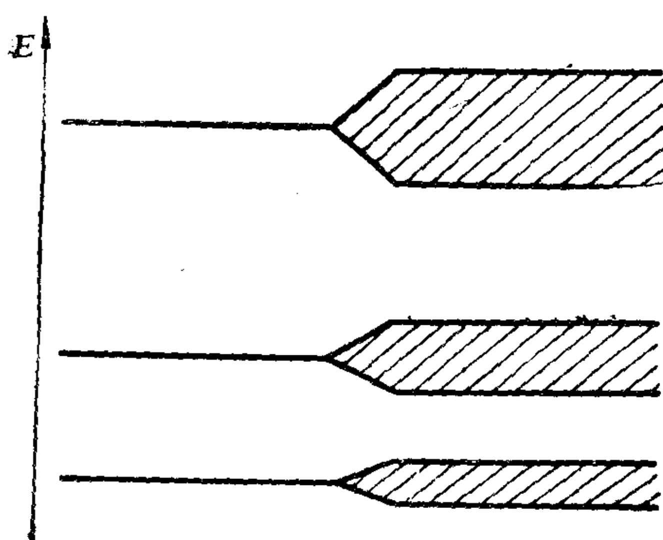


图 4-28　原子能级与能带之间的对应

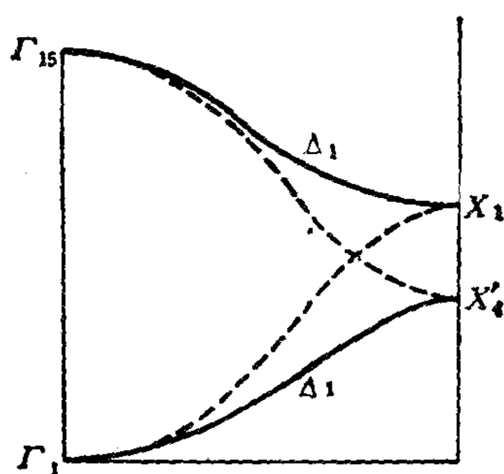


图 4-29　s能带与p能带的交叠

级与能带之间的对应变得比较复杂．这时可以认为主要是由几个能级相近的原子态相互组合而形成能带，而略去了其它较多原子态的影响．例如：只计入同一主量子数中的 s 态与 p 态之间的相互作用，而略去其它主量子数原子态的影响．先把各原子态组成布洛赫和

$$\psi_k^s=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

$$\psi_k^{p_x}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_{p_x}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

$$\psi_k^{p_y}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_{p_y}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

$$\psi_k^{p_z}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_{p_z}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

而取能带中的电子态为这四个布洛赫和的线性组合

$$\psi_k=a_{1k}\psi_k^s+a_{2k}\psi_k^{p_x}+a_{3k}\psi_k^{p_y}+a_{4k}\psi_k^{p_z}$$

代入波动方程，解出组合系数和能量本征值．图 4-29 中示意的给出了简单立方晶格，s 带与 p 带之间相互作用的结果．图中虚线表示没有计入相互作用，与(4-27)图相类似，只是能带发生了明显的交叠；实线表示计入相互作用以后的结果，可以看出能级间的“排斥作用”，这时最下面能带即有 s 能级也有 p 能级的成份．

3．如果是复式晶格，每个原胞中有l个原子，原子的位置坐标为

$$\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{r}_\alpha=m_1\boldsymbol{a}_1+m_2\boldsymbol{a}_2+m_3\boldsymbol{a}_3+\boldsymbol{r}_\alpha,\quad \alpha=1,\ 2,\ \cdots l$$

$\boldsymbol{r}_\alpha$表示原胞中不同原子之间的相对位移，有布洛赫和

$$\psi_k^{\alpha,i}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{r}_\alpha)$$

其中α表示不同的分格子，i表示不同的原子轨道 把能带中的电子运动的波函数看成这些布洛赫和的线性组合. 也可以认为原胞中各原子之间先形成分子轨道，再以分子轨道为基组成布洛赫和，而认为能带与分子轨道之间有相互对应的关系。

以金刚石结构的Si为例. 每个原胞有四个原子A位和B位，它们的相对位移为 $\boldsymbol{\tau}=\frac{1}{4}(a,a,a)$. 若把坐标原点选在$A$格子的格点上则：

$$\boldsymbol{r}_A=0 \qquad\qquad \boldsymbol{r}_B=\boldsymbol{\tau}$$

对于Si，$3s$和$3p$轨道是要相互杂化的，所以至少需要八个布洛赫和：

$$\psi_k^{As}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

$$\psi_k^{Ap_x}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_{p_x}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

$$\psi_k^{Ap_y}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_{p_y}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

$$\psi_k^{Ap_z}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_{p_z}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

$$\psi_k^{Bs}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{\tau})$$

$$\psi_k^{Bp_x}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_{p_x}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{\tau})$$

$$\psi_k^{Bp_y}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_{p_y}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{\tau})$$

$$\psi_k^{Bp_z}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_{p_z}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{\tau})$$

按照LCAO近似，Si的价带和导带可以看成上述八个布洛赫和的线性组合.

也可以取另外一种看法，在晶体结合一章曾说到金刚石结构中的硅原子是要进行 sp^3 轨道杂化，形成四个杂化轨道：

$$\varphi_{h1}=\frac{1}{2}(\varphi_s+\varphi_{p_x}+\varphi_{p_y}+\varphi_{p_z})$$

$$\varphi_{h2}=\frac{1}{2}(\varphi_s+\varphi_{p_x}-\varphi_{p_y}-\varphi_{p_z})$$

$$\varphi_{h3}=\frac{1}{2}(\varphi_s-\varphi_{p_x}+\varphi_{p_y}-\varphi_{p_z})$$

$$\varphi_{h4}=\frac{1}{2}(\varphi_s-\varphi_{p_x}-\varphi_{p_y}+\varphi_{p_z})$$

近邻原子的杂化轨道之间形成成键态和反键态

成键态： $\varphi_B^i=[2(1+s)]^{-\frac{1}{2}}[\varphi_{hi}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)+\varphi_{hi}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{\tau})]\quad(i=1,2,3,4)$

反键态： $\varphi_A^i=[2(1-s)]^{\frac{1}{2}}[\varphi_{hi}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)-\varphi_{hi}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m-\boldsymbol{\tau})]\quad(i=1,2,3,4)$

以成键态 φ_B^i 和反键态 φ_A^i 为基础组成布洛赫和，形成能带，而认为能带与成键态和反键态之间有简单的相互对应关系，这种近似称为键轨道近似，图 4-30 中示意地画出了这种对应关系.成键态对应的四个能带是交叠在一起的，就是Si晶体的价带，反键态对应的四个能带交叠在一起，构成Si晶体中的导带.

三、瓦尼尔(Wannier)函数

在紧束缚近似中，能带中的电子波函数可以写成原子波函数的布洛赫和

$$\psi_k^i=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_n e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$$

这里要指出的是对于任何能带，布洛赫函数都可以写成类似的形

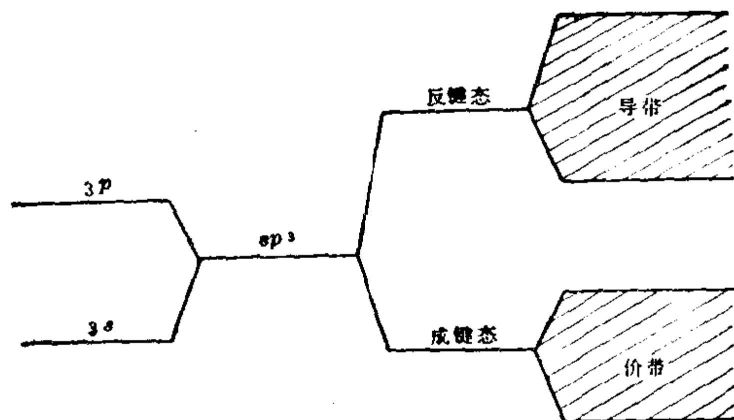


图 4-30 硅能带中成键态与价带及键态与导带之间的对应

式：

$$\psi_{nk}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{n} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n} W_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n) \qquad (4\text{-}66)$$

其中$W_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$称为瓦尼尔函数。由(4-66)式可以得到

$$W_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{k} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\psi_{nk}$$

也就是说，一个能带的瓦尼尔函数是由同一能带的布洛赫函数所定义．瓦尼尔函数之间是完全正交的，很容易证明

$$\int W_n^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m) W_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_{m'})d\boldsymbol{r}=\delta_{mm'}$$

因此，布洛赫函数的集合和瓦尼尔函数的集合是两组完备的正交函数集，它们之间由么正矩阵相联系

在紧束缚近似中，如果近似忽略原子波函数的交叠，如(4.52)式近似认为

$$\int \varphi_i^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)d\boldsymbol{r}=\delta_{nm}$$

在这种情况下，瓦尼尔函数就是各个格点上孤立原子的波函数。如果某些能带与紧束缚近似模型相差很远，这时瓦尼尔函数是很

少保留孤立原子波函数的信息，但是它仍然是比较定域化的。在讨论那些电子空间局域性起重要作用的问题时，瓦尼尔函数将会是比较好的工具.

§ 4-6 晶体能带的对称性

晶体具有对称性，因而晶体中电子运动状态也具有对称性. 对称性的系统理论是建立在群的数学理论基础上的。在这里不准备系统的介绍"群论"，而是结合具体的例子介绍晶体能带对称性的一些主要结果以及表述它们的符号

一、空间群操作及其算符

在第一章曾指出：晶体全部对称操作的集合构成空间群. 空间群分为两大类：一类称为简单空间群；一类称为复杂空间群. 简单空间群中对称操作可以写成

$$(\alpha|\boldsymbol{t}_{l_1l_2l_3})$$

其中$\boldsymbol{t}_{l_1l_2l_3}$为平移对称操作，代表平移晶格矢量 $l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$，$\alpha$为点群对称操作，代表旋转、反演等对称变换. 复杂空间群中对称操作一般写成

$$(\alpha|\boldsymbol{t}_{l_1l_2l_3}+\boldsymbol{\tau}_\alpha)$$

$\boldsymbol{t}_\alpha$代表不是晶格矢量的小平移. 在这节的讨论中都以简单晶格为例，简单晶格的空间群是简单空间群，这样就回避了复杂空间群在细节上的一些问题.

简单空间群可以看成平移群$\{\boldsymbol{t}_{l_1l_2l_3}\}$和点群$\{\alpha\}$的乘积. 在 4-1 节已经讨论了平移对称性在晶体中电子运动状态上的反映，这就是布洛赫定理，简约波数 $\boldsymbol{k}$ 是标志平移对称性的量子数. 下面讨论点群对称性的表现，把单纯的点群对称操作 $(\alpha|\boldsymbol{t}=0)$ 简写为 (α)

引入描述点群对称操作的算符$T(\alpha)$，它的定义是对于任意函数$f(\boldsymbol{r})$，有

$$T(\alpha)f(\boldsymbol{r})=f(\alpha^{-1}\boldsymbol{r})$$

其中α^{-1}表示α的逆操作，其物理意义是$\alpha^{-1}\boldsymbol{r}$点在$\alpha$操作以后变换到$\boldsymbol{r}$点

在晶体中单电子运动的哈密顿量为

$$H=-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})$$

它具有晶格的对称性，则

$$\begin{aligned}T(\alpha)H\varphi&=[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\alpha^{-1}\boldsymbol{r}+V(\alpha^{-1}\boldsymbol{r})]\varphi(\alpha^{-1}\boldsymbol{r})\\&=[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})]T(\alpha)\varphi(\boldsymbol{r})\\&=HT(\alpha)\varphi\end{aligned}\qquad(4\text{-}67)$$

其中利用了拉普拉斯算符∇^2在旋转、反演对称变换下的不变性，以及晶体中的势场$V(\boldsymbol{r})$有与晶格相同的对称性，即

$$V(\alpha^{-1}\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r})$$

(4-67)式表明$T(\alpha)$和H是对易的

$$T(\alpha)H-HT(\alpha)=0\qquad(4\text{-}68)$$

由此可以得到一个推论：若ψ是晶体波动方程的解，则$T(\alpha)\psi$也是波动方程的解，而且与ψ有相同的能量本征值.证明是很直接的，根据波动方程

$$H\psi=E\psi$$

等式两边用$T(\alpha)$作用

$$T(\alpha)H\psi=T(\alpha)E\psi$$

由对易关系(4-68)，有

$$HT(\alpha)\psi=ET(\alpha)\psi$$

二、$E(\boldsymbol{k})$函数的对称性

晶体中电子运动的本征态波函数是布洛赫函数

$$\psi_{nk}(\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\mu_{nk}(\boldsymbol{r})$$

n为能带的标记，$\boldsymbol{k}$为简约波数，相应的能量本征值为$E_n(\boldsymbol{k})$。

用点群对称操作算符作用在布洛赫函数上，有

$$T(\alpha)\psi_{nk}(\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\alpha^{-1}\boldsymbol{r}}\mu_{nk}(\alpha^{-1}\boldsymbol{r})$$
$$=e^{i\alpha\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\mu'_{n,\alpha k}(\boldsymbol{r})$$

其中利用了α是正交变换，有

$$\boldsymbol{k}\cdot\alpha^{-1}\boldsymbol{r}=\alpha\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}$$

另外因为$\mu_{nk}(\alpha^{-1}\boldsymbol{r})$仍是周期函数，改写成$\mu'_{n,\alpha k}(\boldsymbol{r})$。也就是说，用$T(\alpha)$作用布洛赫函数的结果是把简约波数$\boldsymbol{k}$变换到$\alpha\boldsymbol{k}$。根据上面的推论，它们应具有相同的能量本征值，因此有

$$E_n(\boldsymbol{k})=E_n(\alpha\boldsymbol{k}) \tag{4-69}$$

(4-69)式表示了$E_n(\boldsymbol{k})$函数的对称性。

当α取遍晶体所属点群中的所有操作，得到一组$\alpha\boldsymbol{k}$，它们是等价的，$\alpha\boldsymbol{k}$的集合称为$\boldsymbol{k}$星。有两种情况：

第一种情况：所有的$\alpha\boldsymbol{k}\neq\boldsymbol{k}$($\alpha=E$除外，这种情况下的$\boldsymbol{k}$称为布里渊区中的一般点，这时$\boldsymbol{k}$星中包含的等价$\boldsymbol{k}$矢量的数目等于点群中的元素数.例如二维简单正方晶格，有8个对称操作，一个垂直于平面的C_4轴和4个反映面，组成C_{4v}群.图4-31中画出了二维简单正方晶格的简约布里渊区，图中1点表示一般的$\boldsymbol{k}$，可以看到有8个等价的$\boldsymbol{k}$组成$\boldsymbol{k}$星．再如三维的简单立方晶格，属于O_h点群，有48个对称操作，对于一般的$\boldsymbol{k}$，应有48个等价的$\boldsymbol{k}$组成$\boldsymbol{k}$星.

第二种情况，存在某些点群操作β，有

$$\beta\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}\ (\text{或}\ \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n)$$

这种情况下$\boldsymbol{k}$处在对称点或对称轴上，β操作的集合称为β群，一般也称为波矢群.例如二维正方晶格，图4-31中对称轴上的一点，β群包含E、m二个对称元素，有4个等价的$\boldsymbol{k}$矢量.再如三维简单立方晶格，若$\boldsymbol{k}$在<100>轴上，则β群就是保持<100>方向不变的子群，C_{4v}群.有8个对称操作，有6个等价的<100>轴.若$\boldsymbol{k}$在<111>方向上，则β群就是C_{3v}群，有6个对称操作，8个等价的

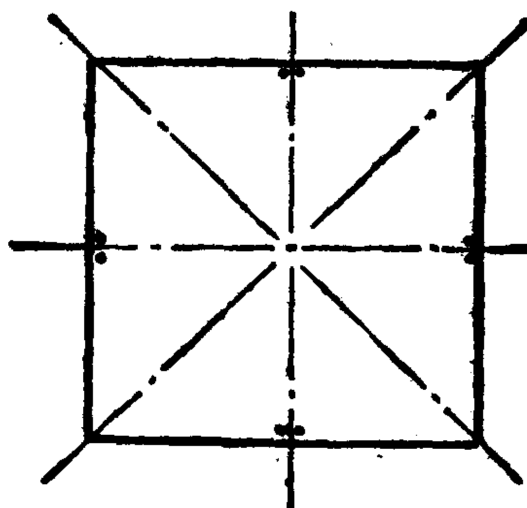


图 4-31 二维正方晶格的k星

⟨111⟩轴。在这种情况下k星中包含的k矢量的数目不等于点群的元素数，而是为其某一个分数，有

$$k\text{ 星中的 }k\text{ 矢量数}\times\beta\text{群中的元素数}=\alpha\text{群中的元素数}$$

根据$E(k)$函数的对称性，可以得到以下推论：简约布里渊区可以分成若干等价的小区域.以立方晶体为例，O_h点群有 48 个对称操作，则简约布里渊区可以分割成 48 个等价区域，只需要讨论其中的一个，就可以得到全部。这简约布里渊区$\frac{1}{48}$的体积称为简约布里渊区的不可约体积.

这里还要指出二个重要的结论. 由于哈密顿量

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})$$

是实的，若ψ_k是方程式的解，则ψ_k^*亦是方程的解，而且有相同的能量本征值，即

$$H\psi_{nk}=E_n(\boldsymbol{k})\psi_{nk}$$

$$H\psi_{nk}^*=E_n(\boldsymbol{k})\psi_{nk}^*$$

晶体中$\psi_{nk}=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\mu_{nk}(\boldsymbol{r})$，所以$\psi_{nk}^*=e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\mu_{nk}(\boldsymbol{r})$与$\psi_{n-k}$，是相同

的. 因而 ψ_{nk} 与 $\psi_{n,-k}$ 是简并态，即

$$E_n(\boldsymbol{k})=E_n(-\boldsymbol{k})$$

这个结论不依赖于晶体的点群对称性，它实际上是时间反演对称性的结果.

在4-1 节我们曾指出简约波数 $\boldsymbol{k}$ 表示原胞之间电子波函数位相的变化，如果 $\boldsymbol{k}$ 改变一个倒格子矢量

$$G_n=n_1\boldsymbol{b}_1+n_2\boldsymbol{b}_2+n_3\boldsymbol{b}_3, \qquad (n_1,n_2,n_3 \text{ 为整数})$$

它们所标志的原胞之间波函数位相的变化是相同的. 也就是说在这个意义上，$\boldsymbol{k}$ 与 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n$ 是等价的. 在 4.1节为了用 $\boldsymbol{k}$ 标志平移算符的量子数，把 $\boldsymbol{k}$ 的取值限制在第一布里渊区，即简约布里渊区之中。这时对于一个 $\boldsymbol{k}$ 有若干分立能量值，对应于不同能带 $E_n(\boldsymbol{k})$；对于给定的 n，$E_n(\boldsymbol{k})$是连续函数. 这种 $E_n(\boldsymbol{k})$ 函数的表示方法称为简约布里渊区图象.

从 $\boldsymbol{k}$ 与 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n$ 是等价的这一角度出发，我们可以认为 $E_n(\boldsymbol{k})$ 是 $\boldsymbol{k}$ 空间中的周期函数. 简约布里渊区实际上是倒矢量空间的原胞，以它的形状为单元周期重复排列可以充满整个 $\boldsymbol{k}$ 空间. 这些单元是完全等价的，图4-32中给出了一维示意图. 因此，对于同一能带 n，有

$$E_n(\boldsymbol{k})=E_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n) \tag{4-70}$$

在这里应特别注意 (4-70) 式只是对同一能带才是正确的. 这种 $E_n(\boldsymbol{k})$函数的表示方法，称为周期布里渊区图象.

顺便指出，还有一种扩展式布里渊区图象，以一维为例示意地画在(4-33)图中. 三种图象的差别在于：

1. 简约布里渊区图象，所有能带绘于第一布里渊区内.

2. 周期布里渊区图象，在每一个布里渊区中描出所有能带.

3. 扩展布里渊区图象，不同的能带绘于 $\boldsymbol{k}$ 空间中不同的布里渊区中.

在我们的讨论中，若不特别指明，均为简约布里渊区图象，在

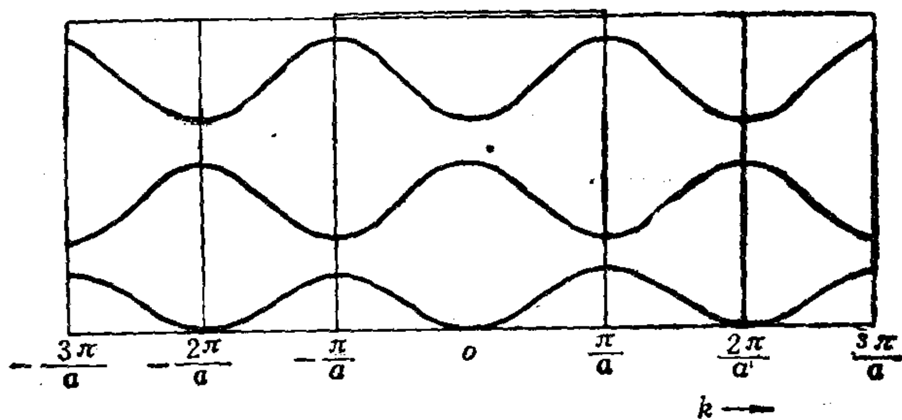


图 4-32 周期布里渊图象

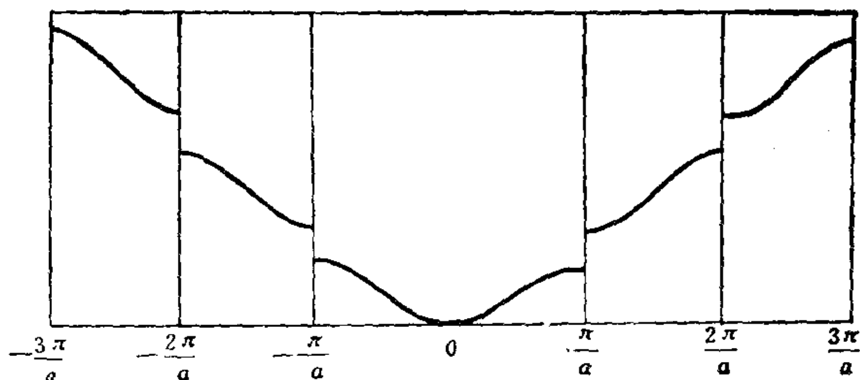


图 4-33 扩展布里渊区图象

有些问题的讨论中用另外两种图象表示更为方便．(4-70)式只是在周期布里渊区图象中才是有意义的．

总之，晶体中能带 $E_n(\boldsymbol{k})$函数的对称性有

$$\begin{cases} E_n(\boldsymbol{k}) = E_n(\alpha \boldsymbol{k}) \\ E_n(\boldsymbol{k}) = E_n(-\boldsymbol{k}) \\ E_n(\boldsymbol{k}) = E_n(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n) \end{cases}$$

三、波函数的对称性

布里渊区中的对称点或对称轴上的点，存在 β 群则有 $\beta \boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}$(或 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}_n$)，对于这些 $\boldsymbol{k}$ 状态

$$T(\beta)[e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\mu_{nk}(\boldsymbol{r})]=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\beta^{-1}\boldsymbol{r}}\mu_{nk}(\beta^{-1}\boldsymbol{r})$$
$$=e^{i\beta\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\mu_{nk}(\beta^{-1}\boldsymbol{r})=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\mu'_{nk}(\boldsymbol{r})$$

在β群作用下，只是周期函数部分发生变化．对于不同的能带，$\mu_{nk}(\boldsymbol{r})$变化规律可能是不同的，称为波函数具有不同的对称性，用不同的符号标记．下面结合具体例子做些说明．

例1．简单立方晶格的Γ点，$\boldsymbol{k}=(0,0,0)$，α群为O_h群，β群亦为O_h群．考查紧束缚近似s带和p带Γ点波函数，在O_h点群操作下的变换．

s带：

$$\psi_k^s(\boldsymbol{r})=\sum_m e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

则

$$\psi_\Gamma^s(\boldsymbol{r})=\sum_m\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

$$T(\beta)\psi_\Gamma^s(\boldsymbol{r})=\sum_m\varphi_s(\beta^{-1}\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m) \qquad (4\text{-}71)$$

注意到求和包含了所有的格点有

$$\sum_m\varphi_s(\beta^{-1}\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)=\sum_m\varphi_s[\beta^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)] \qquad (4\text{-}72)$$

原子s态波函数是球对称的，在任何旋转、反演操作下是不变化的，所以

$$\sum_m\varphi_s[\beta^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)]=\sum_m\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m) \qquad (4\text{-}73)$$

把(4-71)、(4-72)代四(4-73)式，有

$$T(\beta)\psi_\Gamma^s(\boldsymbol{r})=\psi_\Gamma^s(\boldsymbol{r})$$

也就是说在O_h点群所有操作作用下，$\psi_\Gamma^s(\boldsymbol{r})$变化到自身，这种变换

的规律用 Γ_1 表示，称为 Γ_1 表象.

p带：

$$\begin{cases}\psi_k^{p_x}=\sum_m e^{ik\cdot R_m}\varphi_{p_x}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)\\ \psi_k^{p_y}=\sum_m e^{ik\cdot R_m}\varphi_{p_y}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)\\ \psi_k^{p_z}=\sum_m e^{ik\cdot R_m}\varphi_{p_z}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)\end{cases}$$

有

$$\begin{cases}\psi_\Gamma^{p_x}=\sum_m \varphi_{p_x}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)\\ \psi_\Gamma^{p_y}=\sum_m \varphi_{p_y}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)\\ \psi_\Gamma^{p_z}=\sum_m \varphi_{p_z}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)\end{cases}$$

用 $T(\beta)$作用

$$\begin{cases}T(\beta)\psi_\Gamma^{p_x}=\sum_m \varphi_{p_x}(\beta^{-1}\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)=\sum_m \varphi_{p_x}[\beta^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)]\\ T(\beta)\psi_\Gamma^{p_y}=\sum_m \varphi_{p_y}(\beta^{-1}\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)=\sum_m \varphi_{p_y}[\beta^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)]\\ T(\beta)\psi_\Gamma^{p_z}=\sum_m \varphi_{p_z}(\beta^{-1}\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)=\sum_m \varphi_{p_z}[\beta^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)]\end{cases}$$

也就是说，在 O_h 点群所有操作作用下，$\{\psi_\Gamma^{p_x},\psi_\Gamma^{p_y},\psi_\Gamma^{p_z}\}$之间的变化，等效于原子 p 轨道函数$\{\varphi_{p_x},\varphi_{p_y},\varphi_{p_z}\}$的变化，等效于立方谐函数$\{x,y,z\}$的变化，这种变换的规律用$\Gamma_{15}$表示，称为$\Gamma_{15}$表象.

在图 4-34 中重新画出了紧束缚近似下简单立方晶格的 s 带和 p 带. 按照上面的讨论，概括起来就是：s 带 Γ 点是一重简并的(也称是一维的)，O_h 群所有对称操作的变换矩阵都为 1. p 带 Γ 点是三重简并的(也称是三维的)，在 O_h 群对称操作下，三个基

函数按照$\{x,y,z\}$变换．我们称它们分别属于Γ_1表象和Γ_{15}表象．

群的数学理论可以证明，O_h点群有10个不同的表象，它们的标记、简并度、基函数列在表4-1中．在能带图中只要标出标记，就可以知道波函数的变换规律，既波函数的对称性．

表 4-1 O_h 群的对称表

表象	简併度	基函数
Γ_1	1	1
Γ_2	1	$x^4(y^2-z^2)+y^4(z^2-x^2)+z^4(x^2-y^2)$
Γ_{12}	2	$\{z^2-\frac{1}{2}(x^2+y^2),\ (x^2-y^2)\}$
Γ'_{15}	3	$\{xy(x^2-y^2),\ yz(y^2-z^2),\ zx(z^2-x^2)\}$
Γ'_{25}	3	$\{xy,yz,zx\}$
Γ'_1	1	$xyz[x^4(y^2-z^2)+y^4(z^2-x^2)+z^4(x^2-y^2)]$
Γ'_2	1	xyz
Γ'_{12}	2	$\{xyz[z^2-\frac{1}{2}(x^2+y^2)],\ xyz(x^2-y^2)\}$
Γ_{15}	3	$\{x,y,z\}$
Γ_{25}	3	$\{z(x^2-y^2),\ x(y^2-z^2),\ y(z^2-x^2)\}$

例 2，简单立方晶格的Δ轴　Δ轴上$\boldsymbol{k}=(k_x,0,0)$，$0<k_x<\dfrac{\pi}{a}$

γ群为O_h群，β群为C_{4v}群．我们考查紧束缚近似下s带和p带Δ轴上波函数，在C_{4v}群操作下的变换．

s带：

$$\psi_\Delta^s=\sum_m e^{ik_xR_{mx}}\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

$$=e^{ik_xx}\sum_m e^{-ik_x(x-R_{mx})}\varphi_s(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

$$T(\beta)\psi_\Delta^s=e^{ik_x\beta^{-1}x}\sum_m e^{-ik_x(\beta^{-1}x-R_{mx})}\varphi_s(\beta^{-1}\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

$$=e^{ik_x\beta^{-1}x}\sum_m e^{-ik_x\beta^{-1}(x-R_{mx})}\varphi_s[\beta^{-1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)]$$

$$= e^{i\beta k_x x} \sum_m e^{-i\beta k_x (x - R_{mx})} \varphi_s[\beta^{-1}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_m)]$$

$$= e^{ik_x x} \sum_m e^{-ik_x (x - R_{mx})} \varphi_s(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_m) = \psi_\Delta^s$$

也就是说在 C_{4v} 点群所有操作作用下，$\psi_\Delta^s(\boldsymbol{r})$变化到自身，这种变换规律用 Δ_1 表示，称为 Δ_1 表象.

p_x 带：$\psi_\Delta^{p_x} = e^{ik_x x} \sum e^{-ik_x (x - R_{mx})} \varphi_{p_x}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_m)$

由于 C_{4v} 群保持 x 轴不变，原子 p_x 态函数有

$$\varphi_{p_x}[\beta^{-1}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_m)] = \varphi_{p_x}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_m)$$

用同样的方法可以证明 $\psi_\Delta^{p_x}(\boldsymbol{r})$也是按 Δ_1 表象变换的.

p_y, p_z 带：
$$\begin{cases} \psi_\Delta^{p_y} = e^{ik_x x} \sum_m e^{-ik_x (x - R_{mx})} \varphi_{p_y}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_m) \\ \psi_\Delta^{p_z} = e^{ik_x x} \sum_m e^{-ik_x (x - R_{mx})} \varphi_{p_z}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_m) \end{cases}$$

$$\begin{cases} T_{(\beta)} \psi_\Delta^{p_y} = e^{ik_x x} \sum_m e^{-ik_x (x - R_m)} \varphi_{p_y}[\beta^{-1}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_m)] \\ T_{(\beta)} \psi_\Delta^{p_z} = e^{ik_x x} \sum_m e^{-ik_x (x - R_m)} \varphi_{p_z}[\beta^{-1}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_m)] \end{cases}$$

因此，在 C_{4v} 群的作用下，$\{\psi_\Delta^{p_y}, \psi_\Delta^{p_z}\}$ 的变换规律，等效于$\{\varphi_{p_y}, \varphi_{p_z}\}$，等效于$\{y, z\}$. 这样的变换规律用 Δ_5 表示，称为 Δ_5 表象.

在图 4-36 中同时也标出了 Δ 轴上 s 带和 p 带的对称性，概括起来就是：s 带和 p_x 带在 Δ 轴上是一重简并的，C_{4v} 群所有变换矩阵都是 1；p_y 和 p_z 带在 Δ 轴上是二重简并的，在 C_{4v} 群作用下，二个基函数按照 $\{y, z\}$ 变换，我们说它分别属于 Δ_1 和 Δ_5 表象. 可以证明，C_{4v} 群有五个不同的表象，它们的标记、简并度、基函数列在表 4-2 中

上面的简单立方晶格紧束缚近似下的 s 带 p 带为例介绍了波函数的对称性. 概括起来说就是指布里渊区中对称点和对称轴上的点，在所属 β 群的作用下，周期函数的变换规律. 表 4-1 和

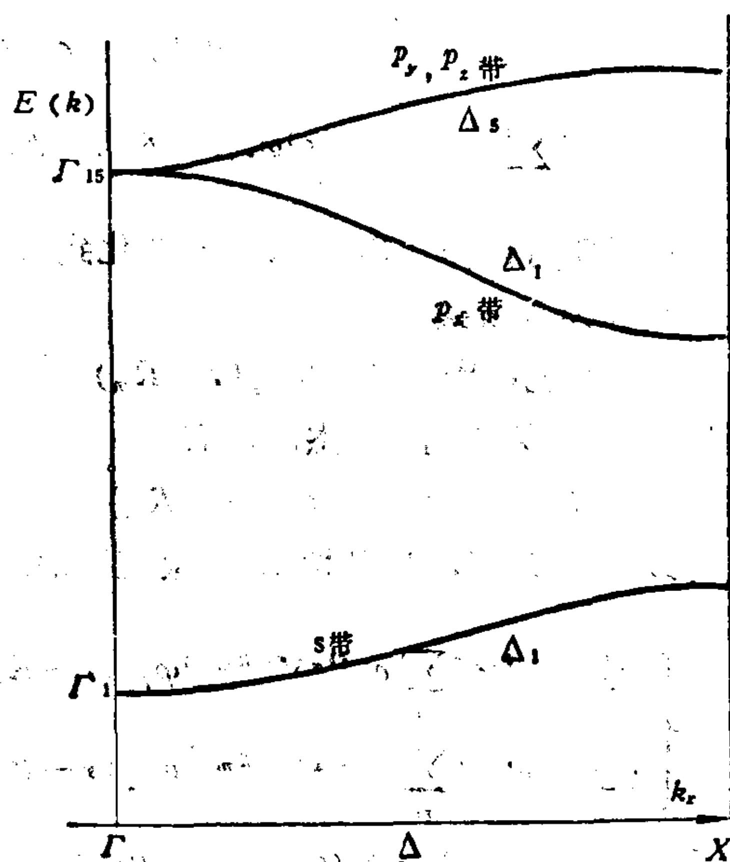


图 4-34 简单立方晶格 s 带和 p 带的对称性

表 4-2 C_{4v} 群的对称表

表象	简并度	基函数
Δ_1	1	1
Δ_2	1	y^2-z^2
Δ_2'	1	yz
Δ_1'	1	$yz(y^2-z^2)$
Δ_5	2	$\{y,z\}$

表 4-2 给出了 O_h 群和 C_{4v} 群的对称表，其它点群的对称表可以在群论的书中查到．在很多问题中，并不需要知道波函数的具体形式，只需要知道它所属的对称表象．在实际材料的能带图中，一般

都标出了各个能带所属的对称表象. 在图 4-37 中给出了锗的能带图，可以看出价带和导带在 Γ 点的对称性分别是 Γ'_{25} 和 Γ'_{2}.

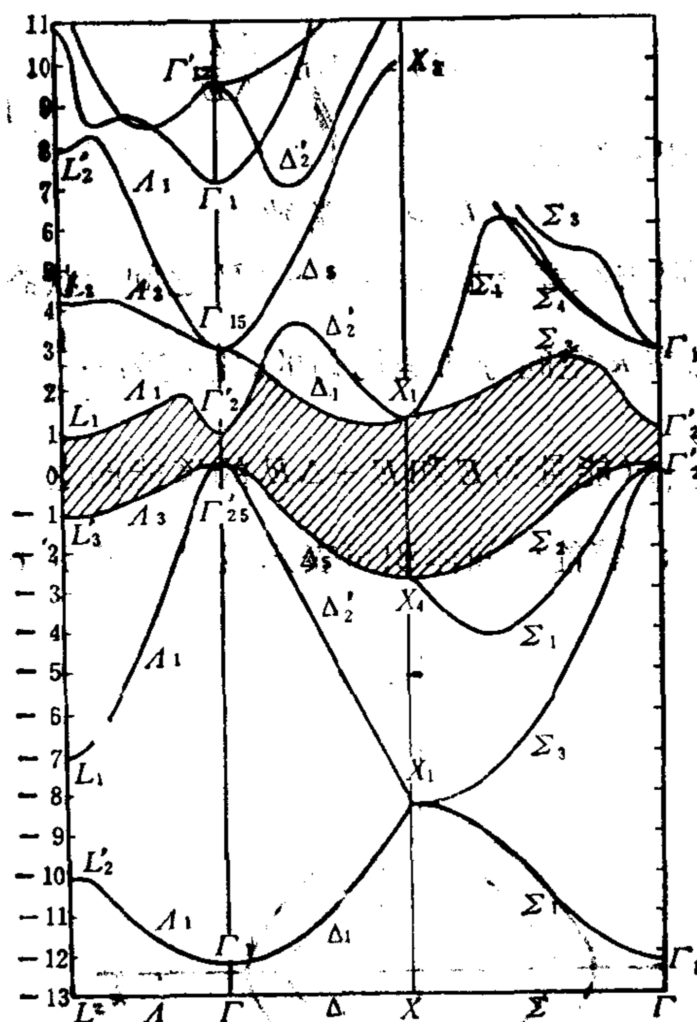


图 3-35 Ge 的能带

§ 4-7 能态密度和费米面

一、能态密度函数

在原子中电子的本征态形成一系列分立的能级，可以具体标明各能级的能量，说明它们的分布情况. 然而，在固体中，电子能级是异常密集的，形成准连续分布，去标明其中每个能级是没有意义的. 为了概括这种情况下能级的状况，引入了所谓“能态密度”

的概念. 考虑能量在

$$E — E + \Delta E$$

间的能态数目，若 ΔZ 表示能态数目，则能态密度函数定义为

$$N(E) = \lim \frac{\Delta Z}{\Delta E}$$

如果在 $\boldsymbol{k}$ 空间中，根据

$$E(\boldsymbol{k}) = 常数$$

作出等能面，那末在等能面 E 和 $E + \Delta E$ 之间的状态的数目就是 ΔZ. 由于状态在 $\boldsymbol{k}$ 空间分布是均匀的，密度为 $\frac{V}{(2\pi)^3}$，因此，

$$\Delta Z = \frac{V}{(2\pi)^3} (能量为 E 和 E + \Delta E 的等能面之间的体积)$$

如图 4-36 所示，等能面间体积可表示成对体积元 $dSdk$ 在面上

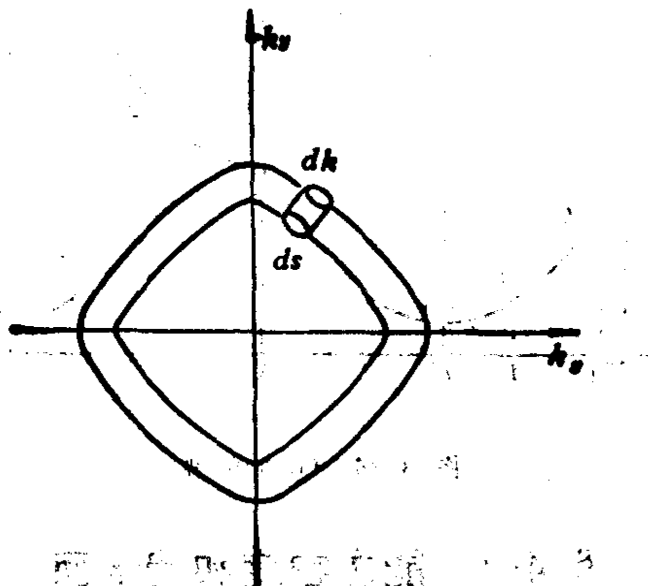


图 4-36 k 空间的等能面示意图

的积分

$$\Delta Z = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dS dk$$

其中 dk 表示两等能面间的垂直距离，dS 为面积元. 显然

$$dk|\nabla_k E| = \Delta E$$

因为$|\nabla_k E|$表示沿法线方向能量的改变率．因此

$$\Delta Z = \left(\frac{V}{(2\pi)^3}\int\frac{dS}{|\nabla_k E|}\right)\Delta E$$

从而得到能态密度的一般表达式

$$N(E) = \frac{V}{(2\pi)^3}\int\frac{dS}{|\nabla_k E|}$$

若一固体的 $E(\boldsymbol{k})$ 已知，就可以根据上式求出它的能态密度函数．

如果考虑到电子可以取正、负两种自旋状态，则能态密度加倍

$$N(E) = \frac{V}{4\pi^3}\int\frac{dS}{|\nabla_k E|} \tag{4-74}$$

可以看出能态密度函数与晶格振动中的模式密度函数是相类似的．下面举几个实例．

若电子可以看成是完全自由的，则

$$E(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

它只与 $\boldsymbol{k}$ 的绝对值 k 有关，因此，$\boldsymbol{k}$ 空间等能面为球面，半径为

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

在球面上

$$|\nabla_k E| = \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m}$$

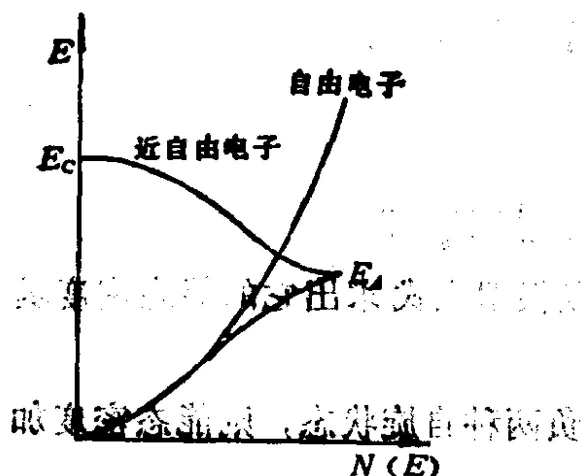
是一个常数，因此

$$N(E) = \frac{V}{4\pi^3}\int\frac{dS}{|\nabla_k E|} = \frac{V}{4\pi^3|\nabla_k E|}\int dS$$

$$= \frac{V}{4\pi^3}\,\frac{m}{\hbar^2 k}4\pi k^2 = \frac{2V}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{\frac{1}{2}} \tag{4-75}$$

如果以 E 为纵坐标，$N(E)$ 为横坐标，就得到如图 4－37 中的抛物

线.



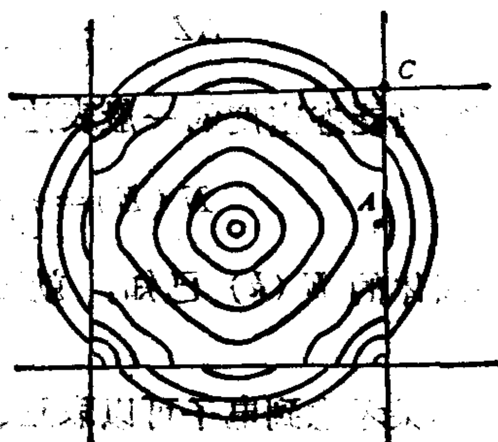


图 4-37 自由电子和近自由电子能态密度　　　　图 4-38 近自由电子等能面

进一步考虑 4.8 节所讨论的"近自由电子"情形. 周期场的影响主要表现在布里渊区边界附近, 在其它地方只对自由电子的情形有较小的修正. 因此, 当我们考虑第一布里渊区的等能面的情况时,可以认为,从原点向外,等能面应基本上保持为球面,在接近布里渊区边界时,等能面将向边界凸出,如图 4－38 所示. [周期场的微扰使能量下降,而等能面凸出正意味着,达到同样的 E, 需要更大的 k,也就是说对同样的 k, $E(k)$ 减小了]. 当 E 超过在边界上 A 点的能量 E_A,一直到 E 接近于在顶角 C 点的能量 E_C (即第一能带顶)时,等能面将不再是完整的闭合面,而成为分割在各个顶角附近的曲面. 根据上述分析,对能态密度 $N(E)$ 可以做如下的估计.

在能量还没有接近 E_A 时, $N(E)$ 和自由电子的结果相差不多,在 E 接近 E_A 时,随 E 增加, 等能面一个比一个更加强烈地向外凸出,因而使它们之间的体积有愈来愈大的增长. 相应地,能态密度在接近 E_A 时,应比自由电子显著增大. 当 E 超过 E_A 时,由于等能面开始残破,面积不断下降,到达 E_C 时, 等能面将缩成几

个顶角点．因此由 E_A 到 E_C，$N(E)$ 将不断下降直到零．从而，对近自由电子近似情况，得到如图 4-37 所示的 $N(E)$ 曲线．

以上只考虑了第一布里渊区的状态．显然，当 E 超过第二布里渊区的最低能量 E_B 时，能态密度将从 E_B 开始，由 0 迅速增大．因此，总的能态密度，对于能带重叠（$E_C>E_B$）和能带不重叠 $E_C<E_B$ 的两种情况，应具有图 4-40（a）和（b）所示两种很不同的状况．

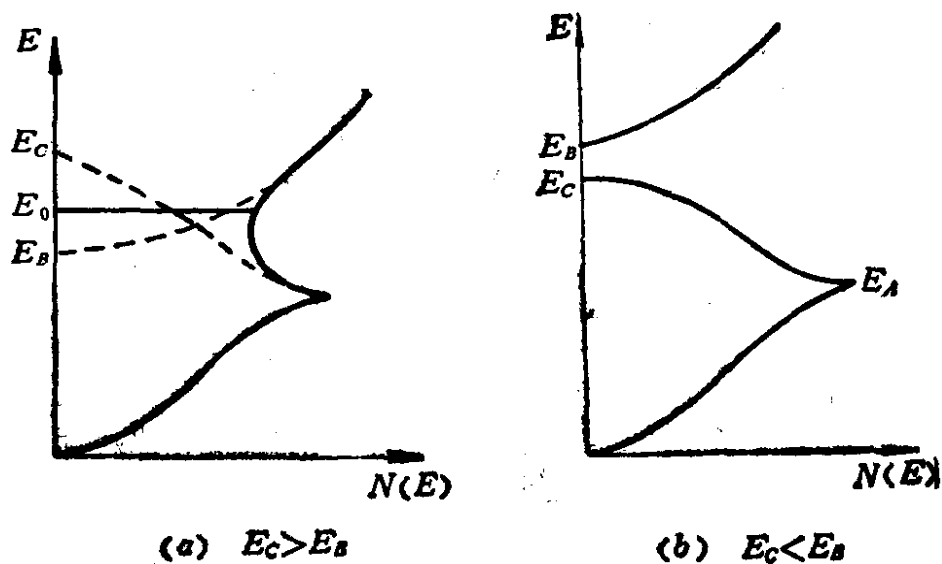


图 4-39 重叠和不重叠能带的能态密度

紧束缚近似下的能态密度函数，也是常常引用的实例．设为简单立方晶格的 s 带，有

$$E^s_{(k)}=E_0-2J_1(\cos k_xa+\cos k_ya+\cos k_za) \qquad (4\text{-}76)$$

图 4-40 中给出了 $k_z=0$ 截面的等能面示意图。在 $\boldsymbol{k}=0$ 能带底附近，等能面为球面．随着 E 增大，与近自由电子情况的图 4-38 相比，等能面与球面的偏离就更加明显了．

从 $E(\boldsymbol{k})$ 函数（4-76）式，可知

$$\nabla_k E(\boldsymbol{k})=2aJ_1(\sin k_xa\,\hat{i}+\sin k_ya\,\hat{j}+\sin k_za\,\hat{k})$$

$$|\nabla_k E(\boldsymbol{k})|=2aJ_1\sqrt{\sin^2k_xa+\sin^2k_ya+\sin^2k_za}$$

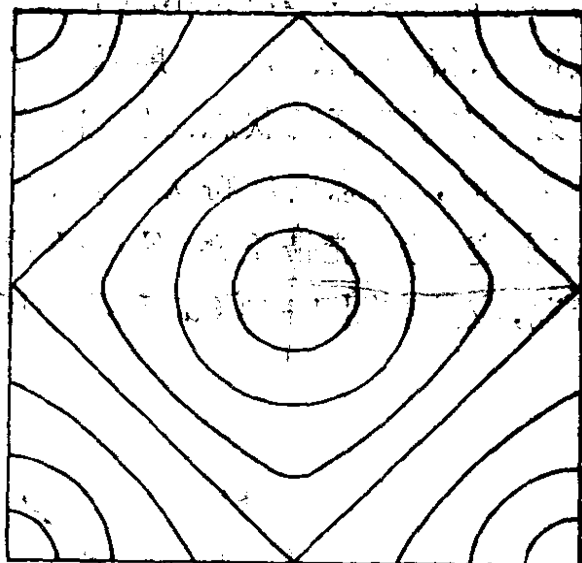


图 4-40　紧束缚近似等能面示意图

代入能态密度公式(4-75)式，有

$$N(E)=\frac{V}{8\pi^3 aJ_1}\int_{\text{等能面}}\frac{ds}{\sqrt{\sin^2 k_x a+\sin^2 k_y a+\sin^2 k_z a}} \tag{4-77}$$

图 4-41 中给出了(4-77)式的函数曲线．其中带底 $E=E_0-6J_1$，当 $E=E_0-2J_1$ 时出现微商不连续的奇点，这时恰好等能面与布里渊区界面相交，等能面如图 4-42 所示．当 $E=E_0$ 时，为能带的中点，$N(E)$ 函数以 E_0 为中心，上、下是对称的，$E=E_0$ 的等能面形状如图 4-43 所示．

与晶格振动中模式密度相类似，从(4-74)式可以看出，在 $E_n(\boldsymbol{k})$ 对 $\boldsymbol{k}$ 的梯度为零的地方，$N(E)$ 应显示出某种奇异性。称 $\nabla_k E(\boldsymbol{k})=0$ 的点为范霍夫奇点，也叫临界点．由于 $E_n(\boldsymbol{k})$ 函数在 $\boldsymbol{k}$ 空间中是周期函数，决定了它在每个周期性单元中一定存在有 $\nabla_k E(\boldsymbol{k})=0$ 的点，例如：对于 $E_n(\boldsymbol{k})$ 函数的极大值和极小值，以及 $\nabla_k E(\boldsymbol{k})=0$ 的鞍点．这些点都出现在布里渊区的高

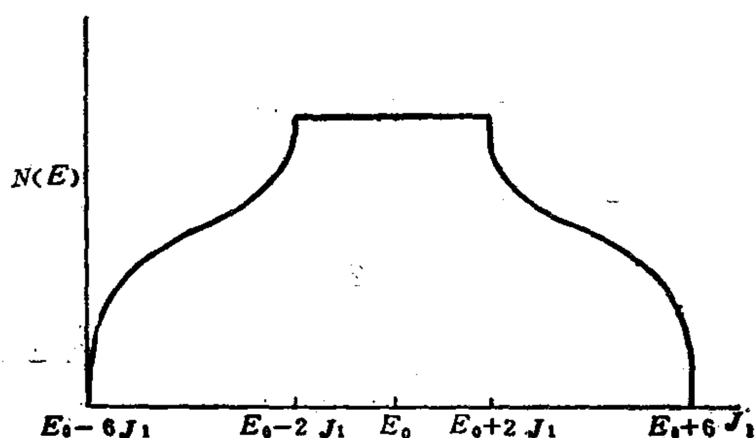


图 4-41 简单立方 s 带紧束缚近似下的能态密度函数

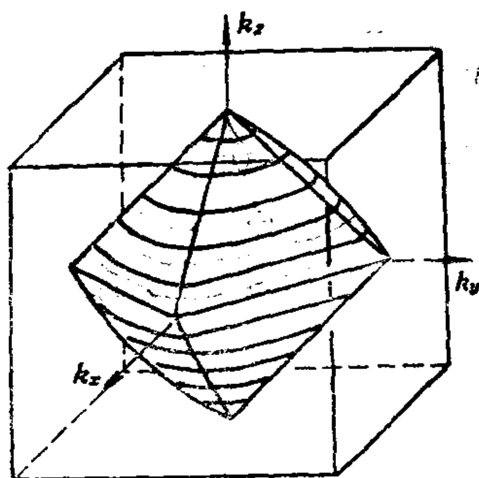


图 4-42 $E=E_0-2J_1$ 等能面

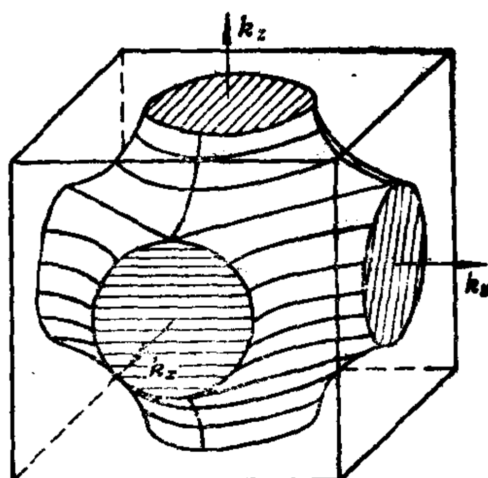


图 4-43 $E=E_0$ 等能面

对称点. 以简单立方晶格为例，紧束缚近似下的 s 带， Γ 点[$\boldsymbol{k}=(0,0,0)$]是极小，R 点[$\boldsymbol{k}=\left(\pm\frac{\pi}{a},\ \pm\frac{\pi}{a},\ \pm\frac{\pi}{a}\right)$是极大，布里渊区侧面中心 X 点$\left[K=\left(\frac{\pi}{a},0,0\right)\right]$就是一个鞍点. X 点的能量为$E^x=E_0-2J_1$，它所在等能面如图 4-42 所示. 由图(4-42)可以看出能态密度函数在这个能量值 $dN(E)/dE$ 有一突变.

二、费米面

若固体中有 N 个电子(这里的 N 不一定等于原胞数)，它们的基态是按泡利原理由低到高填充能量尽可能低的 N 个量子态。假设把电子看成自由电子，有

$$E(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$$

则 N 个电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间填充半径为 k_F 的球，球内包含的状态数恰好等于 N，即

$$2\times\frac{V}{(2\pi)^3}\cdot\frac{4\pi}{3}k_F{}^3=N$$

$$k_F=2\pi\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}=2\pi\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3}n^{1/3} \qquad (4\text{-}78)$$

其中 $n=\frac{N}{V}$ 为电子密度。在图 4-44 中画出了二维示意图．一般称这个球为费米球，k_F 为费米球半径，球的表面为费米面．费米面的定义是 $\boldsymbol{k}$ 空间占有电子与不占有电子区域的分界面．费米面的能量值为费米能 E_F，动量 $\boldsymbol{p}_F=\hbar\boldsymbol{k}_F$ 为费米动量，$v_F=\frac{p_F}{m}$ 为费米速度．由(4-78)式可知这些量的数值依赖于电子密度．通常引入自由电子球半径 r_s，定义为

$$\frac{V}{N}=\frac{1}{n}=\frac{4}{3}\pi r_s{}^3, \qquad r_s=\left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}$$

并把氢原子基态玻尔半径 $a_0=\frac{\hbar^2}{me^2}=0.529\times10^{-8}\text{cm}=0.529\text{ Å}$ 选为长度的单位、r_s/a_0 为无量纲的量，当金属中电子密度 n：$10^{23}-10^{22}\text{cm}^{-3}$ 量级时，r_s/a_0 的值在 2—6 之间。代入(4-78)式，有

$$k_F=\frac{(9\pi/4)^{1/3}}{r_s}=1.92/r_s$$

或

$$k_F=\frac{3.63}{(r_s/a_0)}\text{Å}^{-1}$$

从而有：

$$v_F=\frac{4.20}{r_s/a_0}*10^8\text{cm/s}$$

$$E_F=\frac{50.1\text{eV}}{(r_s/a_0)^2}$$

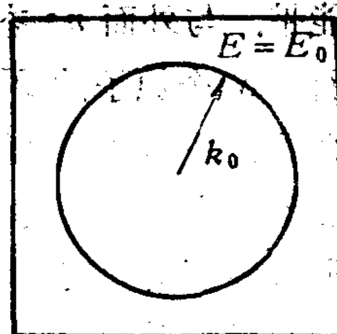


图 4-44　费米球

可以看出费米能大约在 1.5-15 eV的范围.

在晶体周期场中运动的 N 个电子，它们的基态可以用类似的办法讨论，这时单电子能级用 $E_n(\boldsymbol{k})$表示，分成一系列能带，$E_n(\boldsymbol{k})$一般不具有简单的自由电子的形式. N 个电子填充这些能级中最低的 N 个，有两类填充情况：

1. 电子恰好填满最低的一系列能带，再高的各带全部都是空的. 最高的满带称为价带，最低的空带称为导带，价带最高能级（价带顶）与导带最低能级（导带底）之间的能量范围称为带隙. 这种情况对应绝缘体和半导体. 带隙宽度大的（例如约 10eV）为绝缘体，带隙宽度小的（例如约1eV）为半导体.

2. 除去完全被电子充满的一系列能带外，还有只是部分地被电子填充的能带，后者常被称为导带。这时最高占据能级为费米能级，它位于一个或几个能带的能量范围之内. 在每一个部分占据的能带中，$\boldsymbol{k}$ 空间都有一个占有电子与不占有电子区域的分界面，所有这些表面的集合就是费米面。这种情况对应金属导体.

下面列举几个实例：

首先以碱金属为例，碱金属具有体心立方晶格，每个原胞有一个原子. 设想晶体由 N 个原子组成，碱金属元素的原子，除去内部的各满壳层，最外面 ns 态有一个价电子. 根据紧束缚近似与各满壳层的原子态相应的能带，每个能带能容纳正、反自旋的电子 2 N 个，这样原来填充原子满壳层的电子正好充满相应

的能带．与外面 ns 态对应的能带也同样可以容纳 $2N$ 个电子．然而，N 个原子的 N 个价电子只能填充能带的一半。我们知道碱金属正是典型的金属导体．碱金属的费米面接近球面。根据赝势理论，金属中价电子的 $E_n(\boldsymbol{k})$ 近似于自由电子情况，只是在布里渊区界面附近有些畸变．碱金属中 N 个电子填充布里渊区体积的一半，对应的费米球没有与布里渊区界面相交，因而费米面接近球面．

其次再考虑二价的碱土金属，它们和碱金属相似，只是最外面有两个 s 态的价电子．按照上面关于碱金属的讨论，似乎 N 个原子的 $2N$ 个价电子应正好填满相应的能带，形成非导体，实际上它们是金属导体．这是由于，在这些晶体中，与 s 态对应的能带和上面的能带发生重叠，$2N$ 个电子尚未充满相应的能带，就已开始填入更高的能带，结果这两个带都是部分填充的．图 4-45 用二维正方晶格画出示意图．$2N$ 个电子恰好填充一个布里渊区，由于能带交叠，第一布里渊区中有些空状态，第二布里渊区填充一些电子．显然，第一布里渊区中空状态 $\boldsymbol{k}$ 空间体积等于第二布里渊区占有电子 $\boldsymbol{k}$ 空间体积．这时费米面变得比较复杂，由两部分组成．

4-5 节曾从紧束缚近似出发，说明了金刚石、硅、锗等 IVB 族元素所形成的金刚石结构晶体的能带情况。如图 4-30 所示意，在键轨道近似下，下面是与成键态对应的、交叠在一起的四个能带；上面是与反键态对应的、交迭在一起的四个能带．在 N 个原胞的晶体中，每个能带可以容纳 $2N$ 个正、反自旋电子。IVB 元素最外面有 4 个价电子，在金刚石结构中，每个原胞包含 2 个原子，晶体中共有 $8N$ 个价电子，正好填满下面的四个能带上面四个能带是完全空的，在空带和满带之间隔有带隙，因此形成典型的非导体．与成键态对应的四个能带是价带，与反键态对应的四个能带是导带．我们知道，金刚石是典型的绝缘体，硅和

锗是典型的半导体.

上面的论述，可以被 X 射线谱的实验结果所证实. 我们知道，阴极射线的打击可以使原子内层电子被激发，从而产生内层空能级，外层电子填充这些空能级时，发射出 X 射线的光子，图 4-46 示意地画出了钠的 X 射线光子发射的能级图，按习用的标志，用 K 表示由于落入空的 $1s$ 态而发射的 X 射线，用 L_{I}、L_{II} 表示落入 $2s$ 和 $2p$ 态发射的 X 射线. 图中最上面是钠的价电子形成的能带，带底的电子和具有最高能量 E_0 的电子，发射的 X 射线光量子能量显然不同(如图上所示). 这就是说，价电子的能带在 X 射线发射中将表现为 X 射线的连续谱，发射谱强度决定于

$$(\text{能态密度})\times(\text{发射几率})$$

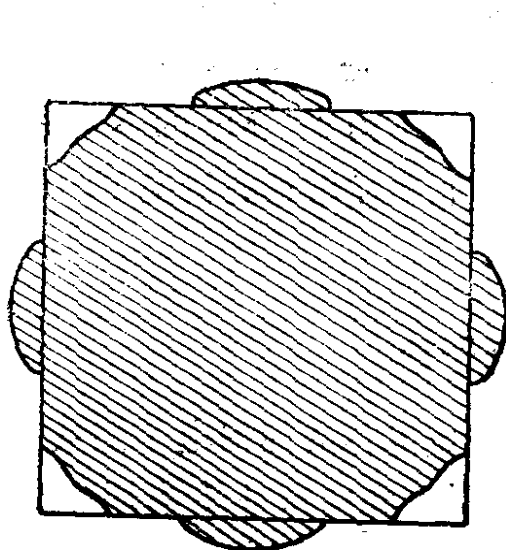


图 4-45　二价金属的费米面

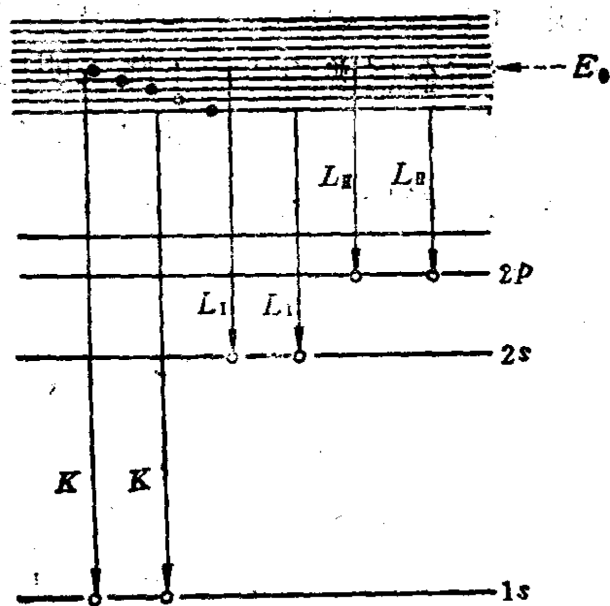


图 4-46　X 射线发射的能级图

因此，发射谱比较直接地反映了价电子能带的能态密度状况. 图 4-47 中列举出了几个典型的结果。金属 Na、Mg、非金属金刚石以及硅的谱，在低能量方面，都是逐渐上升的，反映了从带底随电子能量增加，能态密度逐渐增大；但是在高能量一端，金属

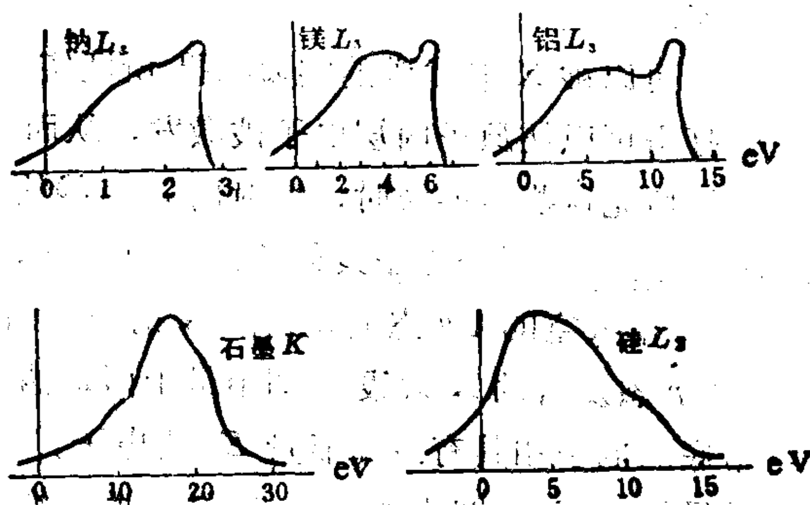


图 4-47 典型X射线发射谱

的谱是陡然下降的，非金属的谱则是逐渐下降的．参考上面所指出的金属和非金属电子填充能级的区别，就可以看到，非金属的谱的逐渐下降正是反映了电子填充到能带顶部，能态密度逐渐下降为0；而金属谱的陡然下降表明电子并不是正好填满一个能带，所以，对于最高能量的电子态密度并不为0．Mg的X射线发射谱在高能量一端出现很明显的峰，它和能带重叠情况下的能态密度很相似．

§ 4-8 表面电子态

我们从分析理想表面模型入手，考察晶体表面对电子能量本征态的影响。设晶体表面处为$z=0$，$z<0$的区域是具有周期性势场的晶体；$z>0$的区域是真空，有一恒定势V_0，对于束缚在固体内部的电子，其能量本征值均小于V_0．在表面处发生周期性势场和真空之间的突变．(这显然是理想化了)．

首先讨论一维情况．我们需要分别在$z<0$和$z>0$的区域求解波动方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dz^2}+V(z)\right]\psi(z)=E\psi(z)$$

然后在 $z=0$ 使两部分的解相匹配，即波函数本身和一级微商连续。$z>0$ 区域的解是明显的，相当于电子进入位垒，波函数指数衰减有

$$\psi=ae^{-\alpha z} \tag{4-79}$$

衰减系数

$$\alpha=\sqrt{\frac{2m}{\hbar}(V_0-E)}$$

为了使 $z\leqslant0$ 区域的解具体化，进一步假定周期势场的起伏很小，采用近自由电子近似。根据 4-2 节的讨论，我们知道 0 级近似解是自由粒子，波函数是平面波，能量本征值 $E^{(0)}{}_k=\frac{\hbar^2k^2}{2m}+\overline{V}$ 与 k 成抛物线关系。微扰的结果主要是使在 $k=\frac{n\pi}{a}$ 附近（布里渊区边界附近）$E(k)$ 函数与自由粒子的能量本征值有较大的偏离，出现 $E(k)$ 函数的间断。我们以 $k=\frac{\pi}{a}$ 附近为例，设 $k=\frac{\pi}{a}+\varepsilon$，由 4-2 节知道这时需要做简并微扰。

$$\psi_k(z)=ae^{i\left(\frac{\pi}{a}+\varepsilon\right)z}+be^{-i\left(\frac{\pi}{a}-\varepsilon\right)z} \tag{4-80}$$

系数 a,b 从下述方程组得到

$$\begin{cases}\left[\frac{\hbar^2}{2m}k^2+\overline{V}-E\right]a+V_1b=0\\ V_1a+\left[\frac{\hbar^2}{2m}\left(k-\frac{2\pi}{a}\right)^2+\overline{V}-E\right]=0\end{cases} \tag{4-81}$$

解得

$$E=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{a}+\varepsilon\right)^2+|V|(-\nu\pm\sqrt{\nu^2+1})+\overline{V} \tag{4-82}$$

其中 $\nu=(\hbar^2\pi/ma|V|)\varepsilon$。把(4-82)式代回(4-81)求出 b/a，再代入(4-80)，有

$$\psi_k(z)=b\left[\exp\left(i\frac{\pi}{a}z\right)+\frac{|V|}{V}(-\nu\right.$$
$$\left.\pm\sqrt{\nu^2+1})\exp\left(-i\frac{\pi}{a}z\right)\right]\exp(i\varepsilon z) \quad (4\text{-}83)$$

对于实数 ε，(4-83)给出的就是 4-2 节中讨论过的情况．这时对于每个能量 E，$z<0$ 区域的解(4-83)式和 $z>0$ 区域的解(4-79)式都是可以相匹配的．在 $z<0$ 区域，每个能量 E 对应有 $\psi(k,z)$和 $\psi(-k,z)$两个解，这两个解的线性组合总是可以满足与(4-79)式在 $z=0$ 处连续和一级微商连续．换句话说，在半无限晶格中的能带保持不变．

因为现在 (4-83) 式只是 $z<0$ 半无限空间的解，ε 可以是虚数．设 $\varepsilon=-iq$，q 为正数，这时(4-83)式在晶体内部指数衰减．设 $\nu=-i(\hbar^2\pi/ma|V|)q=-i\sin(2\delta)$，代入(4-83)式有：

$$\psi=C\left\{\exp\left[i\left(\frac{\pi}{a}z\pm\delta\right)\pm\frac{|V|}{V}\exp\left[-i\left(\frac{\pi}{a}z\pm\delta\right)\right]\right]\right\}\exp(qz) \quad (4\text{-}84)$$

与这个解相应的能量为

$$E=\frac{\hbar^2}{2m}\left[\left(\frac{\pi}{a}\right)^2-q^2\right]\pm|V|\left[1-\left(\frac{\hbar^2\pi q}{ma|V|}\right)^2\right]^{1/2}+\overline{V}$$

当 $0\leqslant q\leqslant q_{max}=ma|V|/\hbar^2\pi$，$E$ 为实数．根据 $z=0$ 处波函数连续及一级微商连续条件，由(4-79)和(4-84)式可以确定 a/c 和 q，从而确定 E，E 在能隙之中．

总之，波动方程的解，当 k 为实数的时候，就对应通常的能带的解．当 k 为复数时，波函数(4-83)在晶体内部是衰减的，能量本征值在能隙之中，在这些解中有一个可以与真空区域($z>0$)的解相匹配．这表明有一个定域在表面附近的很窄区域的电子态，这就是表面态．这个表面态的波函数示意地画在图(4-48)中．上面的讨论是以 $k=\frac{\pi}{a}$附近为例，实际上每一个带隙中都会出现一个

表面态.

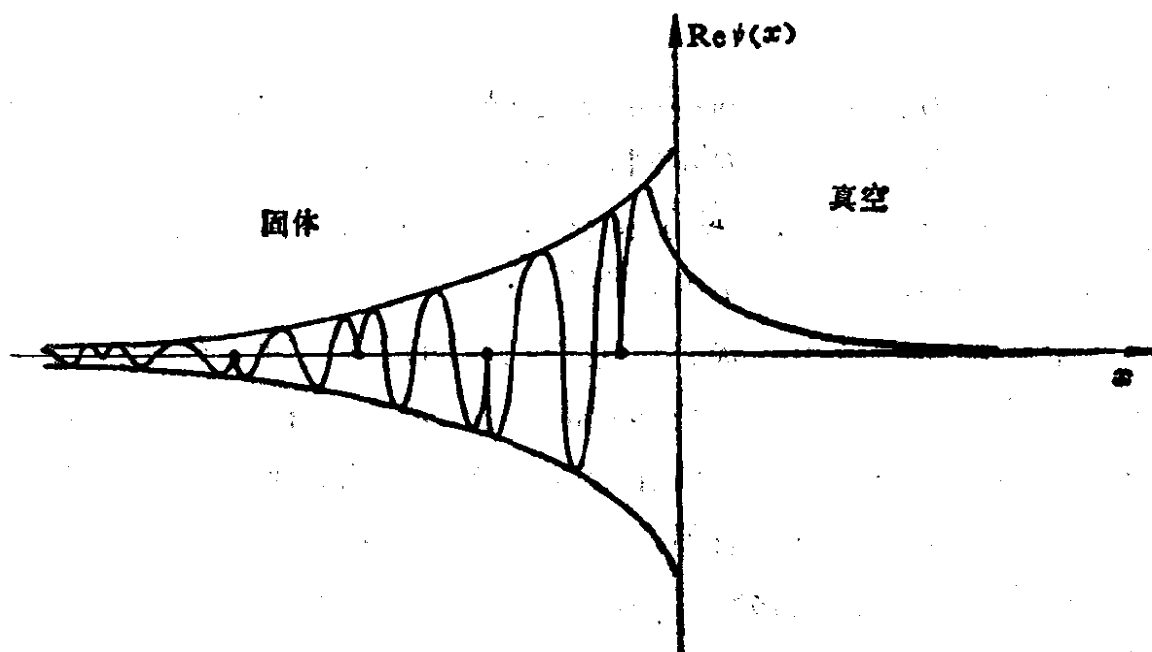


图 4-48 表面态波函数

在一维中表面态是在带隙中的一个分立能级. 把这个模型推广到三维情况，我们能够认为上述结果表示3-5表面垂直的 $\boldsymbol{k}$ 分量的特性，对于每一个固定的与表面平行的 $\boldsymbol{k}$ 矢量的分量 $\boldsymbol{k}_{\parallel}$ 值，相应有一个表面态，能级在“能隙”之中.（这里所说的能隙与通常意义下的带隙不同，通常意义下的带隙是指导带底与价带顶之间的能量区域，而这里所说的能隙是针对确定的 $\boldsymbol{k}_{\parallel}$，沿垂直表面的 $\boldsymbol{k}$ 方向，在布里渊区表面处的能量突变. 一般来说，这里的“能隙”比之带隙要宽.）对于不同的 $\boldsymbol{k}_{\parallel}$ 分量，相应表面态能级位置可能是不同的. 因此，在三维情况下表面态不再是分立能级而成为表面能带. 其波函数有下列形式：

$$\psi_k(\boldsymbol{x}, z) = \mu_k(\boldsymbol{x}) e^{i\boldsymbol{k}_{\parallel}\cdot\boldsymbol{x}} e^{ik_z\cdot z}$$

其中 $\boldsymbol{x}$ 表示电子在表面层内的位矢量，z 为垂直表面的距离，$\mu_k(\boldsymbol{x})$ 为具有平面二维周期性的函数，$\boldsymbol{k}_{\parallel}$ 为实数，k_z 为复数. 因为，

在表面层内存在二维周期性，波函数仍有布洛赫函数的形式．而沿 z 方向，波函数是向体内衰减的解．

以上是理想化模型，实际表面是比较复杂的．例如：由于表面层原子受力情况与体内不同，引起晶格常数的改变；由于表面层原子价键结合方式与体内不同，引起表面的“再构”；表面可能覆盖有吸附层……等等．这些都将影响到表面能带的位置和态密度，但不会消除出现表面能带的可能性．

上述表面能带中的状态，电子在表面层内是共有化的．另外还有一种表面态，其波函数在表面层内也是定域化的，有分立的能级．这种状态是与表面杂质和缺陷相联系着的，例如：表面吸附的孤立原子或不完全的吸附层；表面的台阶……等等．这些孤立的表面态，只有当它的分立能级位置不存在表面能带的情况下，才可能被观察到．

§ 4-9 无序系统中的电子态

在这一章绝大部份篇幅是用来讨论理想晶体中的电子状态，也就是说认为原子排列是具有周期性的．但是，实际固体材料中有很多情况并不能近似看成理想的晶体，如合金、非晶态材料等．有时，把前者称为有序系统，后者称为无序系统．无序系统中电子态的理论，比之有序系统要复杂得多，往往需要使用更多的数学工具，目前仍是理论物理研究的前沿之一．

图 4-49 中以二维为例，指出了几种可能的无序类型．图中 (*a*) 为二维正方晶格的有序系统，其有序性表现在三个方面：所有原子是相同的；每个原子的近邻原子数（配位数）是相同的；近邻原子的几何配置是完全相同的．图中 (*b*) 表示原子排列的几何位置是有序的，但是有两种原子无规分布在各个格点上，这种情况被称为成份无序，固体合金材料属于这种情况．图中 (*c*) 表示原子是相同的，但近邻原子的几何位置发生了无规畸变，这种情况被称为位

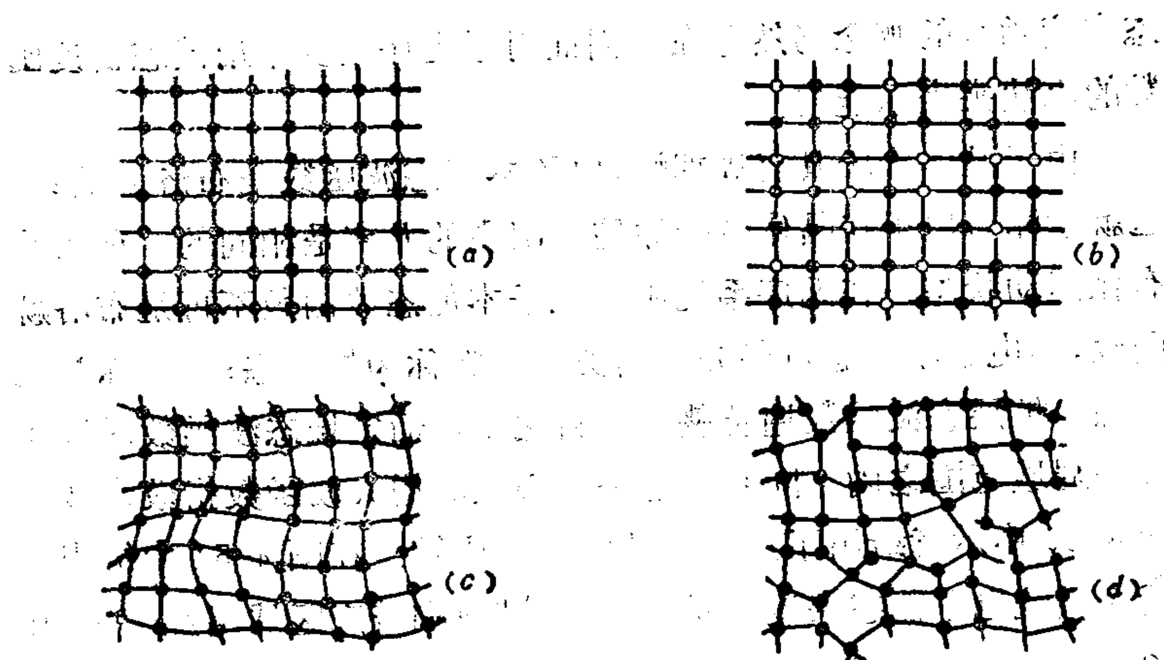


图 4-49 典型的无序类型

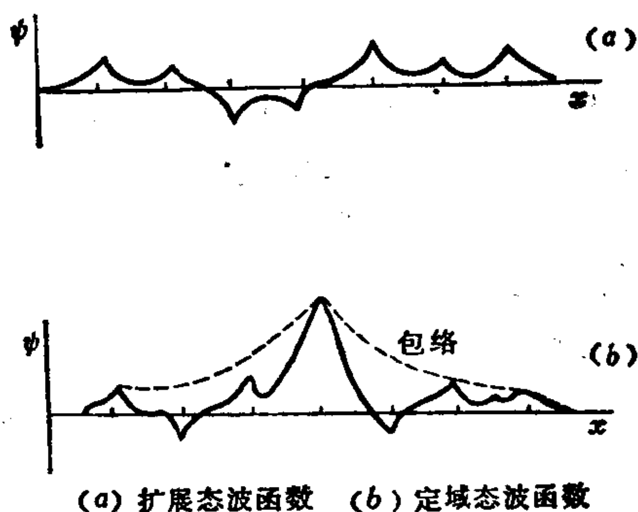
置无序，固体非晶态材料属于这种情况. 图中(d)表示的这类无序是附加在位置无序上的，称为拓扑无序. 在图(a)的有序系统中只有四原子环、而在图(d)中有五原子环、六原子环，我们说晶格的拓扑性质被搅乱了. 在非晶态材料中存在有拓扑无序. 在图(d)中画出了一些未饱和的悬挂键，它们引入局域化的缺陷. 拓扑无序经常伴随有悬挂键，但从原则上讲并不是必须的.

现在的问题是无序系统中的电子状态有些什么共同的特征，理想晶体能带理论中的结论哪些仍然适用，哪些变得不适用了. 在这里做些简单的介绍.

理想晶体的势场 $V(\boldsymbol{r})$ 是周期函数，哈密顿量具有晶格的平移对称性，存在有标志平移对称性的量子数 $\boldsymbol{k}$——简约波数，能量本征值 E 是 $\boldsymbol{k}$ 的函数，$E_n(\boldsymbol{k})$函数常用来表示晶体的能带结构. 在无序系统中 $V(\boldsymbol{r})$不是周期函数，因而不存在量子数 $\boldsymbol{k}$ 及 $E_n(\boldsymbol{k})$ 函数. 在晶体情况也利用能态密度函数来表示能带中能量本征值(或能级)的分布，在无序系统中电子态理论仍采用单电子近似，能

态密度函数的概念仍然存在，因而对于无序系统采用能态密度函数的办法来表示能带.

由于晶体势场具有周期性，电子本征态波函数是布洛赫函数，这就意味着电子在晶体各个原胞中出现的几率是相同的，称为共有化运动状态. 在无序系统中，电子本征态波函数不再是布洛赫函数，其电子本征态可以分为两类：一类称为扩展态；一类称为定域态. 扩展态波函数遍及整个材料之中，而定域态波函数局限在某一局域范围之内，随着与这一中心距离增大波函数指数衰减. 图 4-50 中示意给出了这两类波函数的比较. 在图 4-51 中给出了无序系统电子能态密度的示意图，在带顶和带底区域出现带尾，在图中用影线区域表示. 在带尾区域中的电子态为定域态；带中间区域的电子态为扩展态，它们之间的分界 E_c 和 E_c' 称为迁移率边. 在无序系统中电子运动定域化是安德森 (P. W. Anderson) 在 1958 年提出的重要概念，因此又称为安德森定域化. 后来莫特 (N. F. Mott) 又提出了迁移率边，这两个概念是无序系统电子态理论中的基本概念.



(a) 扩展态波函数　(b) 定域态波函数

图 4-50　扩展态(a)和局域态(b)波函数示意图

安德森在他 1958 年撰写的一篇著名论文中，讨论了无序系统

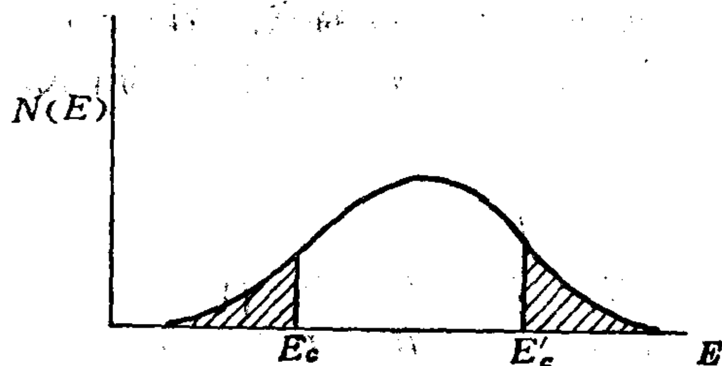


图 4-51 非晶态材料的能态密度

的电子态，它是在紧束缚近似的基础上进行讨论的. 现在我们先回顾一下§4.5 中讨论的晶体能带的紧束缚近似方法. 紧束缚近似的出发点是认为电子在某个原子附近时，将主要受到该原子势场的作用，而把其它原子的作用看成是微扰. 由于晶体中原子是完全等价的(例如是简单晶格)，N个原子有N个类似的 0 级解，它们有相同的能量 ε_i，只是原子的位置 $\boldsymbol{R}_m$ 不同. 因而，这里是一个简併微扰，微扰以后的状态应是N个简并态的线性组合.

$$\psi=\sum_m a_m\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)$$

对于晶体，可以知道系数

$$a_m=Ce^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m}$$

$\boldsymbol{k}$ 是简约波数，能量本征值E是 $\boldsymbol{k}$ 的函数，有

$$E^i_{(\boldsymbol{k})}=\varepsilon_i-J_0-\sum_{\substack{\boldsymbol{R}_s=\text{近邻}\\\text{格矢}}}V(\boldsymbol{R}_s)e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_s}$$

根据量子力学的一般理论，所谓简并微扰就是做某种表象变换，使哈密顿矩阵对角化. 上述晶体情况实际上就是从以$\{\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)\}$为基的表象变换到以布洛赫函数$\{\psi_k\}$为基的表象. 在以$\{\varphi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)\}$为基时，哈密顿矩阵不是对角化的. 用 $H_{nm}=\langle n|H|m\rangle=\int\varphi_i^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)H\varphi_i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)d\boldsymbol{r}$ 表示哈密顿矩阵的矩阵元，由于晶

体具有周期性，哈密顿矩阵有一系列特点．若以一维晶体为例，只计入近邻原子之间的相互作用，则哈密顿矩阵为下式表示的带型矩阵

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & & & \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & & 0 \\ & H_{32} & H_{33} & H_{34} & \\ 0 & & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}$$

带宽为 3．对于三维晶体，只计入近邻原子之间的相互作用，哈密顿矩阵也是带型矩阵，这时带宽大于 3．需要强调指出的是：哈密顿矩阵中所有对角元相等；非对角元只在“带区”内不为零，而且相等．正是因为哈密顿矩阵的这些性质，使得在以$\{\psi_k\}$为基的表象中，哈密顿矩阵是对角化的，为

$$\begin{bmatrix} E_{k_1} & & & & \\ & E_{k_2} & & & 0 \\ & & E_{k_3} & & \\ 0 & & & E_{k_4} & \\ & & & & \ddots \end{bmatrix}$$

上面着重谈到了晶体的情况，为的是强调无序系统中产生的困难．对于无序系统，根据紧束缚近似模型，0 级近似下仍看成是在各个原子附近的束缚态，而把原子之间的相互作用看成微扰．若只计入近邻相互作用，与晶态情况相类似，在$\{\varphi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_m)\}$表象中哈密顿矩阵也是带型矩阵，但是，由于没有了周期性，每个原子及其周围的情况是不尽相同的，有着随机的变化，使得哈密顿矩阵中的对角元不尽相等，“带区”内的非对角元也不尽相等，分别称为对角无序和非对角无序，这给无序系统电子态的计算带来相当大的

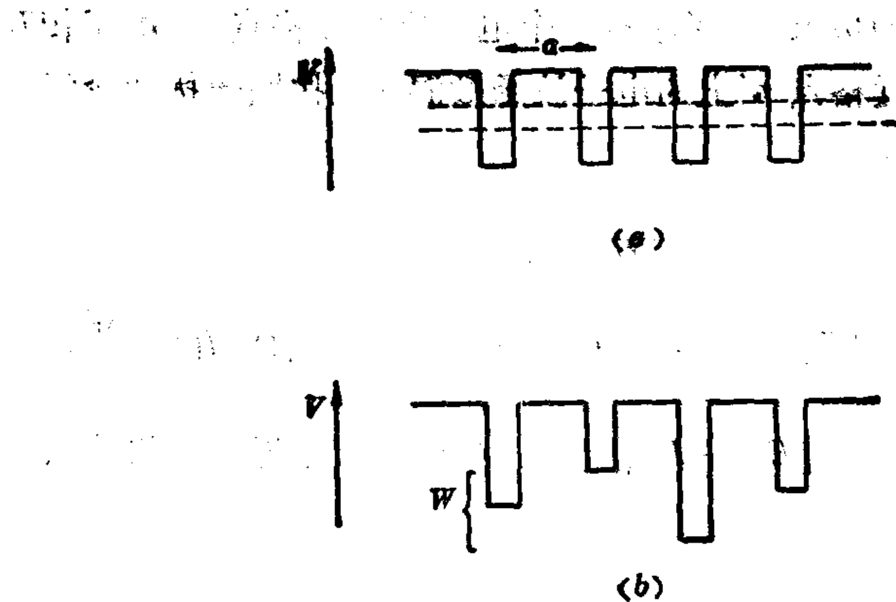


图 4-52

(a) 周期性势阱模型　(b) 安德森无序势阱模型

困难.

安德森在他的论文中假定格点的几何排列仍然是规则的，而每个格点的势场是随机变化的，图 4-52 中示意画出了安德森无序势阱模型. 若用 E_n 表示位置为 R_n 格点的零级能量本征值，在安德森模型中，E_n 与格点位置有关，假定它围绕平均值变化范围为 W，E_n 就是这个模型中的无序部份. 用 V 表示不同格点之间的相互影响，称为转移矩阵，这里只考虑近邻相互作用，而且假定它是一个常量. 因此，安德森模型实际上只计入了对角无序，而没有讨论非对角无序的影响. 安德森证明了当 E_n 起伏足够大时，能带中所有状态都将是定域态，即存在临界值 W_c，当 $W>W_c$ 时电子运动状态全部是定域态. 安德森的原始文章数学上很严格，但读起来很困难. 这里我们按索累斯(Thouless)的方式做些定性的说明. 安德森所采用的基本上是微扰论，从微扰论的观点，当相互作用大于 0 级近似下能量差时，应为简并微扰，反之为非简并微扰. 我们讨论强无序的情况，即 W 很大，确切的说法是 $W/V\gg 1$(或者

看成V趋于0的极限）．考虑有一个电子定域在格点n，由于相互作用可以使邻近格点n'上的电子波函数混入，按照微扰理论混入态的振幅取决于

$$\frac{V}{E_{n'}-E_n}$$

设想E_n有带中心附近的能量值，则$(E_{n'}-E_n)$取值在$\left[-\frac{W}{2}, +\frac{W}{2}\right]$范围内，典型值$|E_{n'}-E_n|=\frac{W}{4}$．如果有2个近邻，粗略估计当满足

$$\frac{4zV}{W}\ll 1 \quad 或 \quad W\gg 4zV$$

条件时，波函数ψ可以写成

$$|\psi>=|n>+\frac{V}{E_n'-E_n}|n'>+O\left(\frac{V^2}{W^2}\right)|n''>+\cdots$$

而收敛很快．其中$|n'>$表示近邻格点电子态，$|n''>$表示次近邻格点电子态，可以证明这时波函数随距离增大而指数衰减，这就是定域态．相反，如果W很小，而V很大时，微扰的结果，各格点波函数之间相互混合，这时波函数延展在整个空间，这就是扩展态．很多人都企图分析临界值$(W/V)_c$，由于不同作者采取的方法不同，所得结果也不尽相同．

莫特基于安德森的理论结果，加上在研究高掺杂半导体时提出的杂质带和带尾的理论，提出当W/V小于临界值时，能带中的状态将是部份定域化的．每个能带中心的态是扩展态，带顶和带尾存在有带尾定域态，它们之间的分界称为迁移率边，如图4-51所示意，E_c，和$E_c^{\prime}$为迁移率边．迁移率边的位置依赖于无序程度(即W/V的比值)，无序程度越大，带尾态的区域越宽，当一个带的带顶、带底迁移率边相连时，就意味着全部是定域态，这就是安德森讨论的情况．这一点是很明确的：对于一个给定的能量，波

函数只能是局域态与扩展态两者中的一个，而不能是两种态同时存在。原因很简单，因为扩展态在全空间具有有限的振幅值，假定两种状态同时存在，那末扩展态就会与定域态混合，而将定域态也变成了扩展态（有时也称为束缚态），因而在定域态与扩展态之间必然有一分界存在，称其为迁移率边。由于定域态中的电子，被束缚在空间的某个局域区域，电子由一个定域态转移到另一个定域态，需要靠声子的协助，进行跳跃式导电，这种跳跃式导电迁移率很低，当温度T趋向0 K时，迁移率μ趋向于零。也就是说，在扩展态与定域态分界处有迁移率的突变，这就是为什么称其为迁移率边的原因。

第五章　晶体中电子在电场和磁场中的运动

上一章主要讨论了电子在晶体周期场中运动的本征态和本征值．对本征态和本征值的了解是研究各种有关电子运动问题的基础．例如，只要知道了电子在固体中的能级（本征值），就可以根据统计物理的一般原理，具体讨论有关电子统计的各种问题，下面两章中金属电子的热容量和半导体电子的热激发的讨论就是这方面的实例．又如，分析各种各样涉及电子的量子跃迁的问题都需要首先了解电子的本征值和本征态，光吸收问题和电子散射问题都是这方面的重要实例．

还有一类问题是讨论晶体中电子在一个外加场的作用下的运动，这个外场可以是外加的电场、磁场、掺入晶体的杂质势场等．通常，外加的场总是比晶体周期场弱得多，很自然想到应该以晶体中周期场的本征态为基础来进行讨论．讨论的方法：一种是解含有外加势场U的波动方程．

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})+U\right]\psi=E\psi$$

（其中$V(\boldsymbol{r})$为晶体的周期势场），通常是近似求解．另一种方法是把电子运动近似当作经典粒子来处理，（当然必须满足一定的条件）一般的输运过程问题，如均匀电、磁场中各种电导效应都属于这一类型．

§ 5-1 准经典运动

这一节介绍准经典运动的一些基本概念和规律.

一、波包和电子速度

在量子力学中,对任意有经典类比的力学系统,如果一个态的经典描述近似地成立,则在量子力学中这个态就由一个波包代表,所有坐标与动量都有近似的数值,其精确度由测不准原理所限制.

经典的粒子同时有确定的位置和动量,这在量子力学中是不可能的. 所谓波包是指该粒子(例如电子)空间分布在 $\boldsymbol{r}_0$ 附近的 $\Delta\boldsymbol{r}$ 范围内,动量取值为 $\hbar_{k_0}$ 附近 $\hbar\Delta\boldsymbol{k}$ 范围内,$\Delta\boldsymbol{r}$ 与$\Delta\boldsymbol{k}$满足测不准关系. 把波包中心 $\boldsymbol{r}_0$ 称为该粒子的位置,把中心 $\hbar\boldsymbol{k}_0$ 称为该粒子的动量.

在晶体内,可以用布洛赫波组成波包. 由于波包包含能量不同的本征态,必须考虑到时间因子,把布洛赫波写成

$$\psi_{k'}(\boldsymbol{r},t)=e^{i\left[\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}-\frac{E(\boldsymbol{k}')}{\hbar}\right]}u_{k'(\boldsymbol{r})} \qquad (5-1)$$

其中 $u_{k'(\boldsymbol{r})}$ 为周期函数. 把与 $\boldsymbol{k}_0$ 相邻近的各 $\boldsymbol{k}'$ 状态叠加起来就可以组成与量子态 $\boldsymbol{k}_0$ 相对应的波包. 为了得到较稳定的波包,$\boldsymbol{k}'$ 必须很接近于 $\boldsymbol{k}_0$,如果把 $\boldsymbol{k}'$ 写成

$$\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}_0+\boldsymbol{k},$$

则 $\boldsymbol{k}$ 必须很小. (5-1)式中的 $E(\boldsymbol{k}')$按 $\boldsymbol{k}$ 展开可以只保留到线性项,

$$E(\boldsymbol{k}')\simeq E(\boldsymbol{k}_0)+\boldsymbol{k}\cdot(\nabla_k E)_{k_0} \qquad (5-2)$$

组成波包时 $\boldsymbol{k}$ 将限制在下列范围内

$$-\frac{\Delta}{2}\leqslant\begin{Bmatrix}k_x\\k_y\\k_z\end{Bmatrix}\leqslant\frac{\Delta}{2}$$

这样,根据(5-1)、(5-2),可以写出下列波包函数.

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\int_{-\Delta/2}^{\Delta/2}dk_x\int_{-\Delta/2}^{\Delta/2}dk_y\int_{-\Delta/2}^{\Delta/2}dk_z\psi_{k_0+k'}(\boldsymbol{r},t)$$

$$\cong u_{k_0}(\boldsymbol{r})e^{i\left[k_0\cdot\boldsymbol{r}-\frac{E(k_0)}{\hbar}t\right]}$$

$$\times\int_{-\Delta/2}^{\Delta/2}dk_x\int_{-\Delta/2}^{\Delta/2}dk_y\int_{-\Delta/2}^{\Delta/2}dk_z\,e^{ik\cdot\left[\boldsymbol{r}-\frac{(\nabla_k E)_{k_0}t}{\hbar}\right]} \tag{5-3}$$

在上式中忽略了 $u_k(\boldsymbol{r})$ 随 $\boldsymbol{k}$ 的变化，把它写成 $u_{k_0}(\boldsymbol{r})$ 提到积分号之外[当然也可以把 $u_k(\boldsymbol{r})$按 $\boldsymbol{k}$ 展开，但波包的主要贡献来自首项 $u_{k_0}(\boldsymbol{r})$]。

为了分析波包运动只需分析$|\psi|^2$,完成(5-3)中的积分

$$|\psi|^2=|u_{k_0}(\boldsymbol{r})|^2\left|\frac{\sin\pi\Delta u}{\pi\Delta u}\right|^2\left|\frac{\sin\pi\Delta v}{\pi\Delta v}\right|^2\left|\frac{\sin\pi\Delta w}{\pi\Delta w}\right|^2\Delta^6 \tag{5-4}$$

其中

$$\begin{cases}u=x-\frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial E}{\partial k_x}\right)_{k_0}t\\ v=y-\frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial E}{\partial k_y}\right)_{k_0}t\\ w=z-\frac{1}{\hbar}\left(\frac{\partial E}{\partial k_z}\right)_{k_0}t\end{cases} \tag{5-5}$$

$\left|\frac{\sin\pi\Delta u}{\pi\Delta u}\right|^2$等具有如图 5-1 所示形式，说明波函数主要集中在线度为$\frac{1}{\Delta}$的范围内，中心在 $u=v=w=0$，即

$$\text{波包中心}\quad \boldsymbol{r}_0=\frac{1}{\hbar}(\nabla_k E)_{k_0}t \tag{5-6}$$

上式表明若把波包看成一个准粒子，则该粒子的速度为

$$\boldsymbol{v}_{k_0}=\frac{1}{\hbar}(\nabla_k E)_{k_0} \tag{5-7}$$

我们记得 Δ 必须很小，参考 $E(\boldsymbol{k})$在布里渊区中的变化，所谓

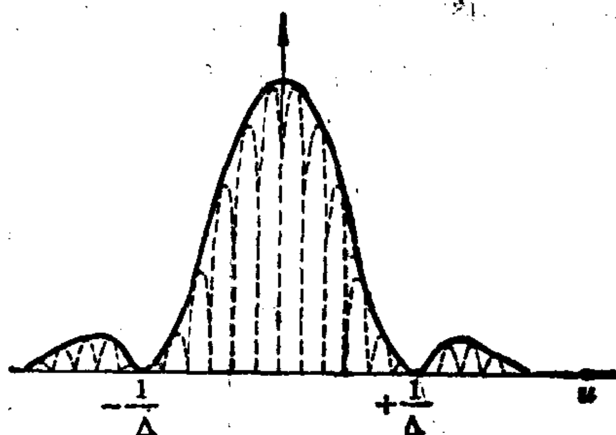


图 5-1 波包

Δ 很小，应是相对于布里渊区的线度 $1/a$（$a\cong$原胞的线度），所以一般必须要求

$$\Delta \ll \frac{1}{a}$$

这表明

$$\frac{1}{\Delta} \gg a$$

即波包必须远大于原胞. 因此，在实际问题中，只能在这个限度内把电子看做准经典粒子. 例如在输运过程中，只有当自由程远远大于原胞的情况下，才可以把电子看做一个准经典粒子.

注意到(5-4)波包函数中还有一个因子 $|u_{k_0}(r)|^2$，它是以原胞为周期的函数，所以它的影响如图 5-1 所示，只是给波包附加一定的细致结构而并不影响整个波包的形状.

将认为(5-7)式表示把处在 k_0 状态的电子看做准经典粒子时的速度. 实际上，可以证明(5-7)严格等于电子速度在 k_0 态的平均值.

作为一个简单例子，考查一下一维能带的 $E(k)$图，如图 5-2 中(a)所示意. 在能带顶和能带底，$E(k)$为极值，斜率 $dE/dk=0$，所以在带底和带顶电子速度为零. 而在能带中 $d^2E/dk^2=0$

处，速度的数值最大，如图 5-2(b)所示。这种情况和自由粒子速度总是随能量增加而单调增加是显然不同的。

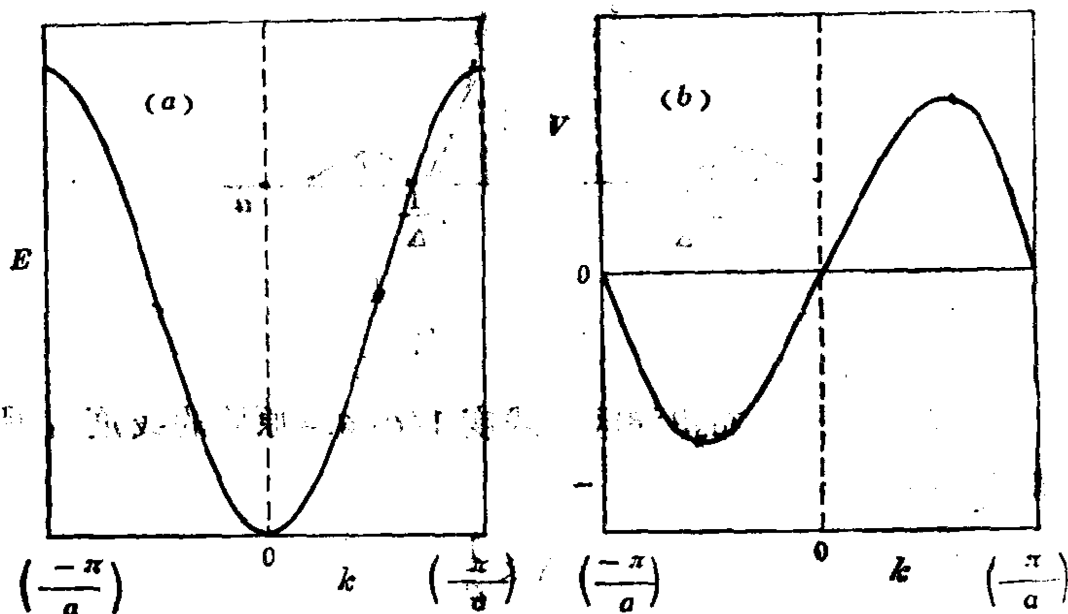


图 5-2 一维周期场中运动的电子的速度

二、在外力作用下状态的变化和准动量

如果有外力 $\boldsymbol{F}$ 作用在电子上，显然在 dt 时间内，外力对电子将作功，其值为

$$\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{v}_k dt$$

电子的能量也必有相应地变化。由于电子能量 $E(\boldsymbol{k})$ 决定于状态 $\boldsymbol{k}$，这说明在外力的作用下，状态 $\boldsymbol{k}$ 必须有相应地变化 $d\boldsymbol{k}$，并且根据功能原理得

$$d\boldsymbol{k}\cdot\nabla_k E=\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{v}_k dt$$

由(5-7)$\nabla_k E=\hbar v_k$ 代入上式得

$$\left(\hbar\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}-\boldsymbol{F}\right)\cdot\boldsymbol{v}_k=0$$

从而得出结论在平行于 $\boldsymbol{v}_k$ 的方向 $\hbar\dfrac{d\boldsymbol{k}}{dt}$ 与 $\boldsymbol{F}$ 的分量是相等的，当

外力 $\boldsymbol{F}$ 与速度垂直时，显然不能再用功能原理来讨论电子状态的变化. 但是，可以证明，在垂直速度的方向 $\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}$ 和 $\boldsymbol{F}$ 的分量也相等(在这里不具体介绍)，因而有如下等式

$$\frac{d}{dt}(\hbar\boldsymbol{k})=\boldsymbol{F} \tag{5-8}$$

(5-8)是有外力作用时运动状态变化的基本公式，例如在恒定外电场($\boldsymbol{F}=-q\boldsymbol{E}$)作用下，电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间做匀速运动. (5-8)式和牛顿定律具有相似的形式，其中 $\hbar\boldsymbol{k}$ 取代了经典力学中的动量. 由于准经典运动中，以及在一些其它方面，$\hbar\boldsymbol{k}$ 具有类似于动量的性质，因此常称为准动量. 但是，应当注意，布洛赫波并不对应于确定的动量(即不是动量的本征态)，而且，$\hbar\boldsymbol{k}$ 也不等于动量算符的平均值.

三、加速度和有效质量.

$$\begin{cases} \boldsymbol{v}=\dfrac{1}{\hbar}\nabla_k E(\boldsymbol{k}) \\ \dfrac{\hbar d\boldsymbol{k}}{dt}=\boldsymbol{F} \end{cases}$$

这是晶体中电子准经典运动的两个基本关系式. 从这两个基本关系式出发可以直接写出外力作用下加速度的公式. 因为外力作用引起 $\boldsymbol{k}$ 随时间的变化，从而引起速度随时间的变化，即加速度 $\frac{dv}{dt}$. 写成分量的形式

$$\frac{dv_\alpha}{dt}=\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E(\boldsymbol{k})}{\partial k_\alpha}\right)=\frac{1}{\hbar}\sum_\beta\frac{dk_\beta}{\partial t}\frac{\partial}{\partial k_\beta}\left(\frac{\partial E(\boldsymbol{k})}{\partial k_\alpha}\right)$$

$$=\frac{1}{\hbar^2}\sum_\beta F_\beta\cdot\frac{\partial^2}{\partial k_\beta\partial k_\alpha}E(\boldsymbol{k})$$

用矩阵表示

$$\begin{pmatrix} \dot{v}_x \\ \dot{v}_y \\ \dot{v}_z \end{pmatrix} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} \tag{5-9}$$

(5-9)具有类似于牛顿定律

$$\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = \frac{1}{m}\boldsymbol{F}$$

的形式，只是如今一个二阶张量代替了$\frac{1}{m}$，称其为倒有效质量张量，张量的分量为

$$\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}$$

若选 k_x, k_y, k_z 轴沿张量主轴方向，则有

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} = \begin{cases} \neq 0, \alpha = \beta \\ = 0, \alpha \neq \beta \end{cases}$$

这时倒有效质量张量是对角化

$$\frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}, & 0, & 0 \\ 0, & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2}, & 0 \\ 0, & 0, & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}$$

在这种情况下(既k_x, k_y, k_z轴为主轴方向)，引入有效质量张量，

$$\begin{pmatrix} m_{xx}^*, & 0, & 0 \\ 0, & m_{yy}^*, & 0 \\ 0, & 0, & m_{zz}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hbar^2 \Big/ \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}, & 0, & 0 \\ 0, & \hbar^2 \Big/ \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_y^2}, & 0 \\ 0, & 0, & \hbar^2 \Big/ \dfrac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}$$

其中

$$m_\alpha^* = \hbar^2 \Big/ \frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha^2}$$

(5-9)式可以简化成：

$$\begin{cases} m_x^* \dot{v}_x = F_x \\ m_y^* \dot{v}_y = F_y \\ m_z^* \dot{v}_z = F_z \end{cases}$$

更明显地表现出和牛顿定律的相似性. 由于有效质量是一个张量，一般说来，m_x^*, m_y^*, m_z^* 不一定相等，加速度和外力的方向可以是不同的. 有效质量是一个很重要的概念，它把晶体中电子准经典运动的加速度与外力直接联系起来了. 有效质量 m^* 与电子质量 m 之间可以有很大差别，因为有效质量中实际包含了周期场的作用.

下面以简单立方晶体，紧束缚近似下的 s 能带为例，讨论有效质量的特点，已知

$$E^s(\boldsymbol{k}) = \varepsilon_s - J_0 - 2J_1\{\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a\}$$

可以验证：

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} = \begin{cases} \neq 0, (\alpha = \beta) \\ = 0, (\alpha \neq \beta) \end{cases}$$

即 k_x, k_y, k_z 轴为主轴方向.（显然，在 k 空间任何点，有效质量的主轴都是沿 k_x, k_y, k_z 轴）. 因而有有效质量：

$$m_x^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}(\cos k_x a)^{-1}$$

$$m_y^* = \frac{\hbar^2}{2a^2J_1}(\cos k_y a)^{-1} \tag{5-10}$$

$$m_z^* = \frac{\hbar^2}{2a^2J_1}(\cos k_z a)^{-1}$$

它们和积分 J_1 成反比，因此，原子相距愈远，J_1 愈小，有效质量也就愈大。

从(5-10)可以看出有效质量是 $\boldsymbol{k}$ 的函数，如在$\boldsymbol{k}=(0,0,0)$点即能带底，有

$$m_x^* = m_y^* = m_z^* = \frac{\hbar^2}{2a^2J_1}$$

这时有效质量张量约化为一标量

$$\begin{pmatrix} m_x^* & 0 & 0 \\ 0 & m_y^* & 0 \\ 0 & 0 & m_z^* \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{2a^2J_1}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

简写成

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2a^2J_1}$$

再如 $\boldsymbol{k}=\left(\pm\frac{\pi}{a},\pm\frac{\pi}{a},\pm\frac{\pi}{a}\right)$点，即能带顶，有

$$m_x^* = m_y^* = m_z^* = m^* = -\frac{\hbar^2}{2a^2J_1} < 0$$

亦约化为一标量。在这个例子中，能带底和能带顶的有效质量都是各向同性的，可以归结为一个单一的有效质量，这是立方对称的结果。但是对于 $\boldsymbol{k}=\left(\frac{\pi}{a},0,0\right)$点，布里渊区侧面中心的 X 点，有

$$m_x^* = -\frac{\hbar^2}{2a^2J_1}$$

$$m_y^* = m_z^* = \frac{\hbar^2}{2a^2J_1}$$

写成张量形式为

$$\frac{\hbar^2}{2a^2J_1}\begin{pmatrix} -1, & 0, & 0 \\ 0, & 1, & 0 \\ 0, & 0, & 1 \end{pmatrix}$$

总之，有效质量并不是一个常数，而是 $\boldsymbol{k}$ 的函数. 一般情况是一个张量，特殊情况可能约化为标量. 有效质量不仅可以取正值还可以取负值. 有很重要意义的是：在一个能带底附近，有效质量总是正的；而在一个能带顶附近，有效质量总是负的. 能带底和能带顶分别代表 $E(\boldsymbol{k})$ 函数的极小和极大，因此分别具有正值的和负值的二级微商.

§ 5-2 恒定电场作用下电子的运动

这一节以一维紧束缚近似的结果为例，讨论晶体中电子在恒定电场作用下运动的规律. 一维紧束缚近似下的 $E(k)$ 函数为

$$E^i(k)=\varepsilon_i-J_0-2J_1\cos ka \tag{5-11}$$

其中 i 表示不同的原子能级.（不同原子能级对应的能带中 J_0 与 J_1 也是不同的，在这里为了表示的简化没有标出）. 由(5-11)式可知，若 $J_1>0$，$k=0$ 点为带底，$k=\pm\frac{\pi}{a}$ 点为带顶. 根据(5-11)式还可以得出电子速度和有效质量

$$v(k)=\frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk}=\frac{2J_1a}{\hbar}\sin ka$$

$$m^*(k)=\hbar^2\left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)^{-1}=\hbar^2(2J_1a^2\cos ka)^{-1}$$

$E(k)$、$v(k)$、$m^*(k)$ 图线分别画在图 5-3 中，图中只画出一个能带. 是用简约布里渊区表示的，如果用延展型布里渊区表示，它们都是 k 的周期函数，周期是 $\frac{2\pi}{a}$. 从 $v(k)$ 图中可以看出在带底 $k=0$ 和带顶 $k=\pm\frac{\pi}{a}$ 电子速度为 0，中间有极大和极小值（在这个

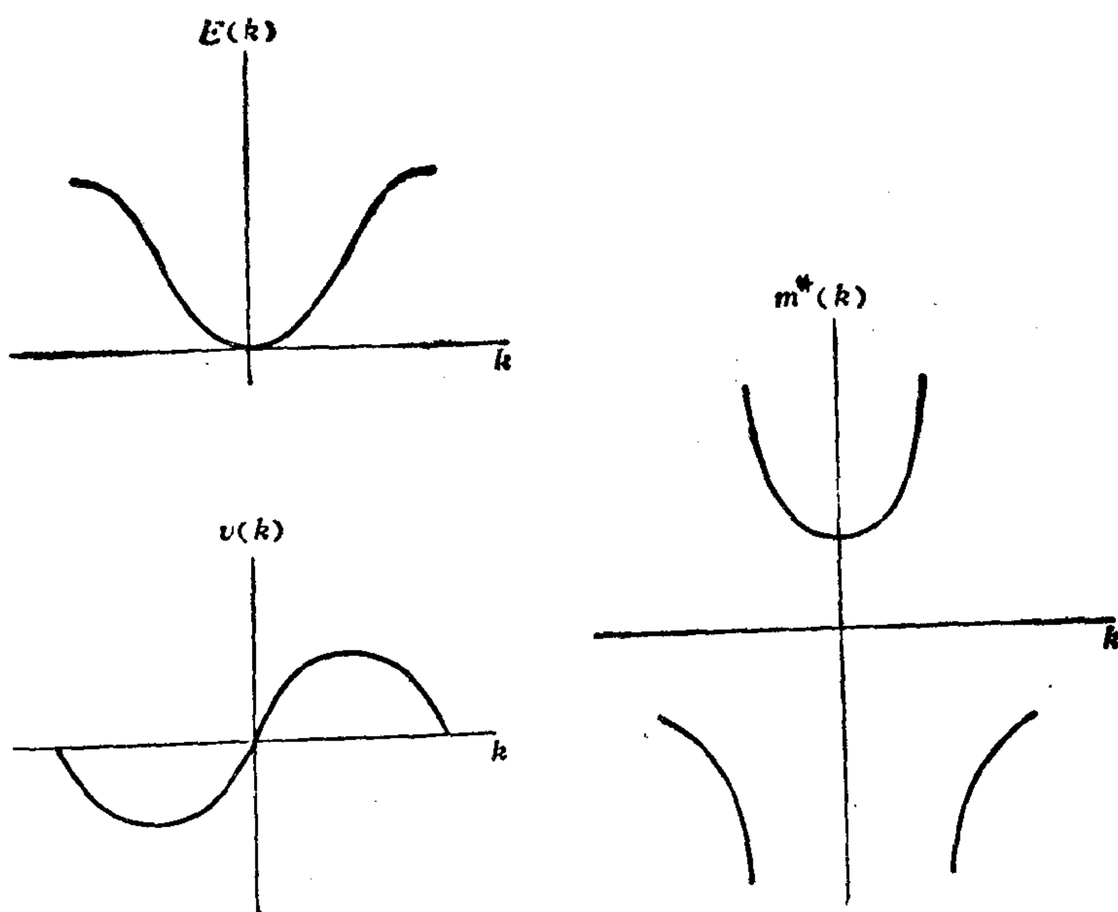


图 5-3　一维紧束缚近似下的 $E(k)$、$v(k)$ 和 $m^*(k)$

例子中为 $k=\frac{\pi}{2a}$ 和 $-\frac{\pi}{2a}$）．在 $m^*(k)$ 图中可以看出在带底 $m^*>0$ 和带顶 $m^*<0$．

在图 5-3 的基础上，讨论恒定电场作用下电子的运动．设电场力 $F=-qE$（E 为电场强度）沿轴的正方向．根据

$$\frac{\hbar dk}{dt}=F$$

电子在 k 空间做匀速运动，但是做为准经典运动电子永远保持在同一个能带内．图 5-4 中画出了用延展型布里渊区表示的 $E(k)$ 函数，电子在 k 空间的匀速运动，意味着电子的本征能量沿 $E(k)$ 函数曲线周期性变化．若用约化布里渊区表示，当电子运动到布

里渊区边界$\left(k=\frac{\pi}{a}\right)$，由于$k=-\frac{\pi}{a}$与$k=\frac{\pi}{a}$相差倒格矢$\frac{2\pi}{a}$，实际代表同一状态，所以电子从$k=\frac{\pi}{a}$移动出去实际上同时从$k=-\frac{\pi}{a}$移进来．电子在$k$空间做循环的运动．

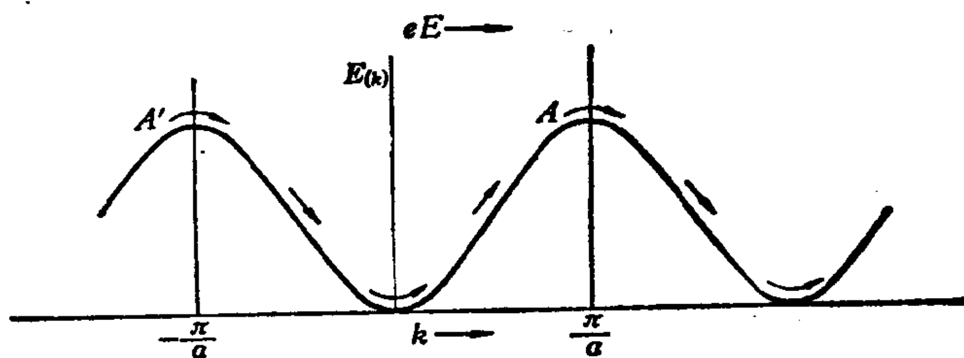


图 5-4　电子在恒定电场作用下的运动

电子在k空间的循环运动，表现在电子速度上是v随时间做振荡的变化．假设$t=0$时，电子处在带底$k=0$，$m^*>0$，外力作用使电子加速，v增大；当达到$k=\frac{\pi}{2a}$时，$m^*\to\infty$，速度极大；k超过$\frac{\pi}{2a}$，$m^*<0$，开始减速，直至$k=\frac{\pi}{a}$时速度为0．这时电子处于带顶，$m^*<0$，外力作用使$v<0$（即沿外力相反方向运动），当k在$-\frac{\pi}{a}$至$-\frac{\pi}{2a}$之间时，速度的绝对值不断增大，在$k=-\frac{\pi}{2a}$时达到速度的极小值．当k超过$-\frac{\pi}{2a}$，$m^*>0$，加速运动，其效果是使速度的绝对值减小，直至$k=0$，$v=0$．这就是在恒定外电场作用下速度的振荡．

电子速度的振荡，意味着电子在实空间（x空间）的振荡．我们知道$E(k)$表示的是电子在晶体周期场中的能量本征值，当有外

电场时，附加有静电位能$-qV$．在上面的例子中电场沿$-x$方向，电位V随x增加，静电位能沿x轴下降．电子的总能量将随x变化，能带发生倾斜．图 5-5 中(a)表示未加电场的情况，(b)表示电子的静电位能，(c)表明能带的倾斜．

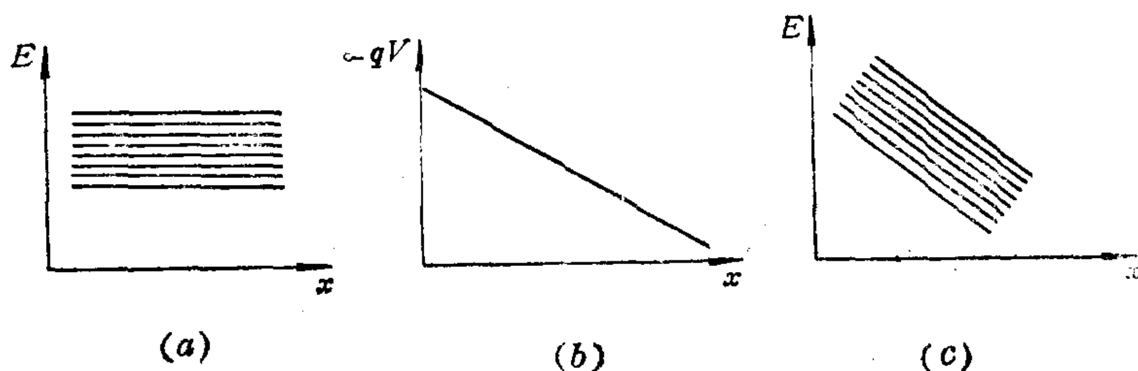


图 5-5 能带的倾斜

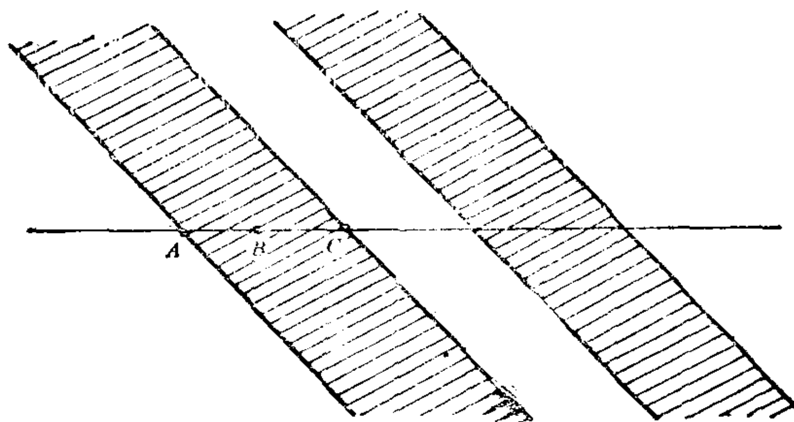


图 5-6 电场作用下电子在实空间的运动

在图 5-6 中画出了包含有两个能带的情况．设$t=0$时电子处在较低的能带底的A点，电子从A经过B到达C，对应于电子从$k=0$到$k=\frac{\pi}{a}$的运动．在C点，电子遇到了带隙，相当于存在有一个位垒．在准经典运动近似中，电子局限在同一能带中运动，电子

在遇到位垒以后将全部被反射回来.$\left(\text{对应于}k\text{空间由}+\frac{\pi}{a}\text{到}-\frac{\pi}{a}\right)$电子由$C$经过$B$返回$A$,对应于电子从$k=-\frac{\pi}{a}$到$k=0$的运动. 这就是电子在实空间的振荡.

但是必须强调指出以下两点：第一，上述振荡现象实际上是很难观察到的,其原因是除非填满能带,电子在运动中将要不断受到声子、杂质和缺陷的散射(或称碰撞),相邻两次散射之间的平均时间间隔称为电子平均自由运动时间,用τ表示. 如果τ很小,电子来不及完成振荡运动就被散射破坏掉了. τ的典型值为10^{-13}秒，观察到上述振荡现象的条件为

$$\omega\tau \gg 1$$

ω为振荡圆频率，可以用

$$\omega = 2\pi\left(\frac{\text{布里渊区宽度}}{\text{电子在}k\text{空间运动速度}}\right)^{-1} = 2\pi\left(\frac{\frac{2\pi}{a}}{qE/\hbar}\right)^{-1}$$

$$= \frac{qEa}{\hbar}$$

来估算. 如果取$a\approx 3$ Å,$\tau\approx 10^{-13}$ s，满足$\omega\tau\gg 1$条件，需要电场强度大于$2\times 10^{5}\mathrm{V\cdot cm^{-1}}$,这样高的场强在金属材料中是无法实现的,对绝缘材料中则早已被击穿了. 所以一般在电场作用下,电子在k空间只有一个小位移，而不能实现振荡.

要强调指出的第二点是：在准经典运动的框架中，当电子运动遇到带隙时将被全部反射回来,而按照量子理论,电子遇到位垒时将有部分穿透位垒、部分被反射回来,穿透位垒的几率取决于位垒的高度和长度. 在这里如图 5-7 所示，位垒高度为带隙宽E_g,位垒长度由电场决定,因为能带倾斜的斜率为qE,所以位垒长度d等于

$$d = E_g/qE$$

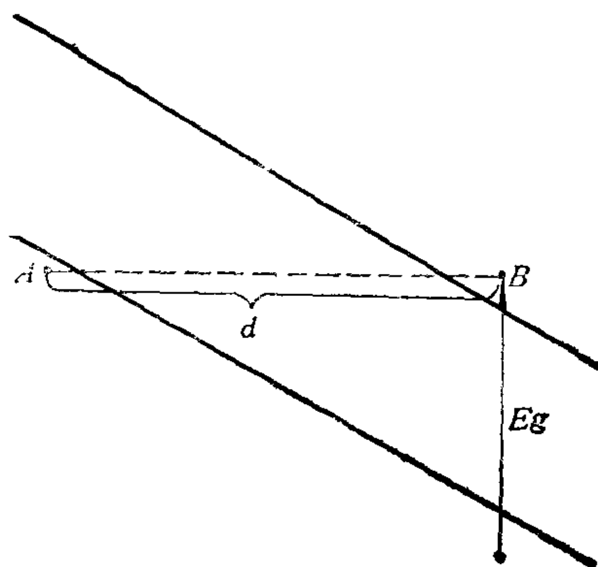


图 5-7　隧道穿透中的位垒长度

根据近似的分析，

$$\text{穿透几率} \propto E \exp\left[-\frac{\pi^2}{\hbar}(2\,mE_g)^{1/2}\left(\frac{E_g}{qE}\right)\right]$$

可以看出随电场增强穿透几率急剧增加．如果下面能带是被电子填满的（或接近于填满），电子在电场作用下很容易达到带顶；如果上面能带中没有电子（或基本上是空的），可以接纳电子；则当电场足够强时，下面能带中的电子有一定几率穿透带隙而达到导带．这种现象称为隧道效应．在上面的准经典运动分析中，略去了这种隧道效应．但隧道效应在很多半导体器件物理中有着重要的作用．

§5-3　导体、绝缘体和半导体的能带论解释

虽然所有固体都包含大量的电子，但有的具有很好的电子导电的性能，有的则基本上观察不到任何电子导电性，这一基本事实曾长期得不到解释．在能带理论的基础上，首次对为什么有导体、绝缘体和半导体的区分提出了理论上的说明，这是能带论发展初期的一个重大成就．也正是以此为起点，逐步发展了有关导体、绝

缘体和半导体的现代理论.

一、满带电子不导电

在上一章曾论证了在晶体能带理论中，$\boldsymbol{k}$和$-\boldsymbol{k}$态具有相同的能量

$$E_n(\boldsymbol{k})=E_n(-\boldsymbol{k}) \tag{5-12}$$

这实际上是时间反演对称性的反映.

由 $E_n(\boldsymbol{k})=E_n(-\boldsymbol{k})$可以得到同一能带中 $\boldsymbol{k}$ 和$-\boldsymbol{k}$ 态具有相反的速度

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})=-\boldsymbol{v}(-\boldsymbol{k}) \tag{5-13}$$

这是因为在 $\boldsymbol{k}$ 和$-\boldsymbol{k}$ 处 $E_n(\boldsymbol{k})$函数具有大小相等而方向相反的斜率.

在一个完全为电子充满的能带中，尽管就每一个电子来讲，都荷带一定的电流$-q\boldsymbol{v}$，但是 $\boldsymbol{k}$ 和$-\boldsymbol{k}$ 状态的电子电流正好相抵消，所以总的电流等于 0.

即使用外电场或外磁场，也不改变这种情况. 以一维能带为例，如图 5-8，看一下有外电场的情形. 横轴上的点表示均匀分布在 $\boldsymbol{k}$ 轴上的各量子态为电子所充满. 在电场 $\boldsymbol{E}$ 作用下，电子受到的作用力为

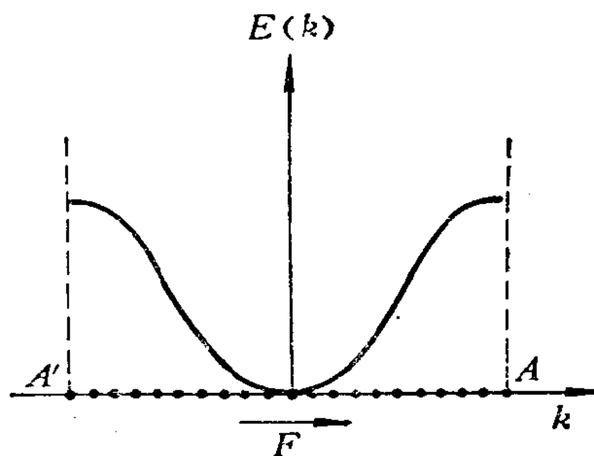


图 5-8 充满能带中的电子运动

$$F=-qE$$

所有电子所处的状态都按

$$\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}=\frac{\boldsymbol{F}}{\hbar}$$

变化，换句话说，$\boldsymbol{k}$ 轴上各点均以完全相同的速度移动，因此并不改变均匀填充各 $\boldsymbol{k}$ 态的情况．在布里渊区边界 A 和 A' 处，由于 A' 和 A 实际代表同一状态，所以从 A 点移动出去的电子实际上同时就从 A' 移进来，保持整个能带处于均匀填满的状况，并不产生电流．（当然这里略去了隧道效应的影响）．

二、导体和非导体的模型

部分填充的能带和满带不同，在外电场作用下，可以产生电流．图 5-9 表示一个部分填充的能带和相应的 $E(\boldsymbol{k})$ 图，电子将填

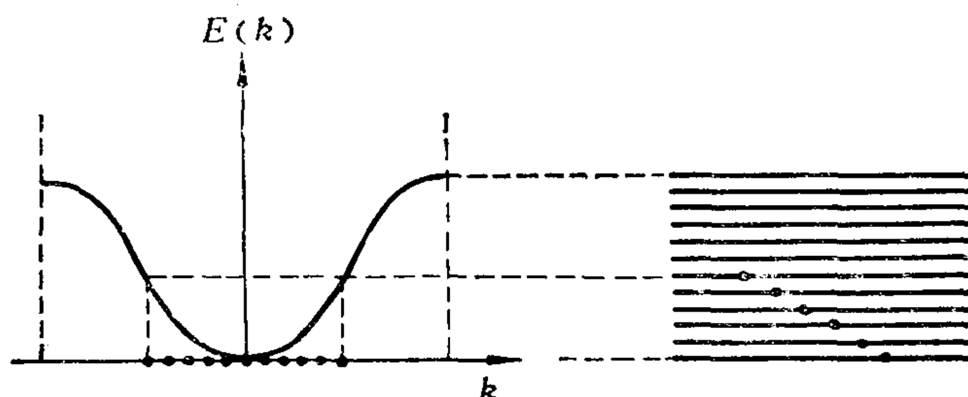
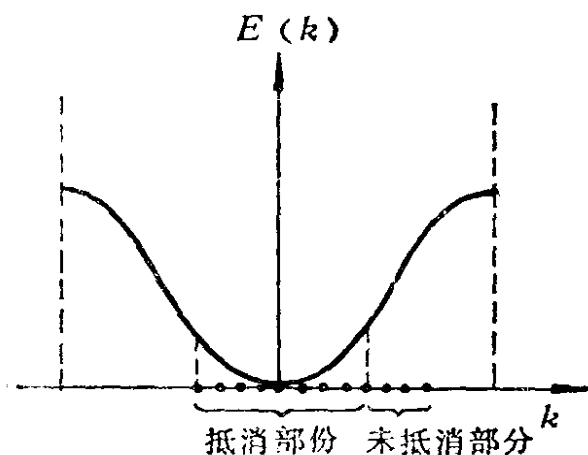


图 5-9 部分填充的能带

充最低的各能级到图示的（横）虚线，由 $E(\boldsymbol{k})$ 图中虚线以下部分看出，由于 $\boldsymbol{k}$ 和 $-\boldsymbol{k}$ 对称地被电子填充，总电流抵消．但在外场所施力 $\boldsymbol{F}$ 作用下，整个电子分布将向一方移动，破坏了原来的对称分布，而有一个小的偏移．这时电子电流将只是部份抵消，因而将产生一定的电流，如图 5-10 所示．

在上述考虑的基础上，对导体和非导体提出了如图 5-11 所示的基本模型．在非导体中，电子恰好填满最低的一系列能带，再高



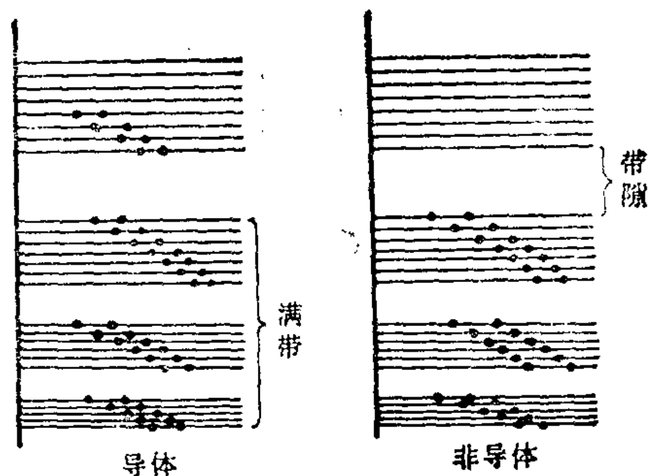


图 5-10 外场改变对称分布　　图 5-11 导体和非导体的能带模型

的各带全部都是空的，由于满带不产生电流，所以尽管存在很多电子，并不导电；在导体中，则除去完全充满的一系列能带外，还有只是部份地被电子填充的能带，后者可以起导电作用，称为导带.

除去良好的金属导体外，还有具有一定导电能力的半导体.根据能带理论，半导体和绝缘体都属于上述非导体的类型.如将在第七章中还仔细讨论到的，半导体的导电性往往是由于存在一定的杂质，使能带填充情况有所改变，使导带中有少数电子，或满带中缺了少数电子，从而导致一定的导电性.即使半导体中不存在任何杂质，也会由于热激发使少数电子由满带热激发到导带底产生所谓本征导电.激发电子的多少与图 5-11 所示的带隙宽度密切有关.

在金属和半导体之间存在一种中间情况：导带底和价带顶或发生交叠或具有相同的能量(有时称为具有负带隙宽度或零带隙宽度)在此情形下，通常同时在导带中存在一定数量的电子，在价带存在一定数量的空状态.其导带电子的密度比普通金属少几个数量级，这种情形称为半金属.

V族元素 Bi，Sb、As 是半金属.它们都具有三角晶格结构，每

个原胞中包含有 2 个原子. 因为每个原胞含有偶数个价电子,似乎应是非导体. 但是由于能带之间的交迭使它们具有了金属的导电性,但是由于能带交迭比较小,对导电有贡献的载流子数远小于普通的金属,例如 Bi,均为 $3\times10^{17}\text{cm}^{-3}$,比典型金属小 10^5 倍. Bi 的电阻率比大多数金属高 10 至 100 倍.

四、近满带和空穴

满带一旦缺少了少数电子就会产生一定导电性. 这种"近满带"的情形在半导体问题中有着特殊的重要性. 本节着重介绍"空穴"的概念,这个概念的引入大大便利了处理有关"近满带"的问题。

为了说明空穴的概念,假设满带上只有在一个状态 $\boldsymbol{k}$ 没有电子. 设 $\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k})$ 表示在这种情况下整个近满带的总电流. 假想在空的 $\boldsymbol{k}$ 态中放入一个电子,这个电子所荷电流应当是

$$-q\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})$$

但是,放入这个电子后,能带被完全充满,因此,总的电流应为 0,从而得到

$$\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k})+[-q\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})]=0 \qquad (5\text{-}14)$$

或

$$\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k})=q\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) \qquad (5\text{-}15)$$

(5-15)表明,近满带的总电流就如同是一个带正电荷 q 的粒子,它的速度为空状态 $\boldsymbol{k}$ 的电子速度 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})$所引起的.

再进一步考查电磁场的作用. 仍旧设想在 $\boldsymbol{k}$ 状态放入一个电子形成满带. 由于有电磁场存在时,满带电流仍保持为零,(5-14)和(5-15)在任何时刻 t 均保持成立,因此,可以对 t 求微商,得

$$\frac{d\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k})}{dt}=q\frac{d}{dt}\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) \qquad (5\text{-}16)$$

作用在 $\boldsymbol{k}$ 状态电子的外力为:

$$-q\{\boldsymbol{E}+[\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})\times\boldsymbol{\mathcal{B}}]\}$$

因此，引入有效质量就可以把(5-16)式中加速度直接以外力表示出来

$$\frac{d}{dt}\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k})=-\frac{q^2}{m^*}\{E+[\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})\times\boldsymbol{B}]\}$$

实际上遇到的空状态 $\boldsymbol{k}$ 往往是在满带顶附近的，有效质量 m^* 为负值，所以上式又可写成

$$\frac{d}{dt}\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k})=q\frac{1}{|m^*|}\{q\boldsymbol{E}+[q\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})\times\boldsymbol{B}]\} \tag{5-17}$$

我们注意大括号内恰好是一个正电荷 q 在电磁场中受的力. 所以在有外电磁场时，近满带的电流的变化，就如同一个带正电 q 和具有正质量 $|m^*|$ 的粒子.

因此，得到如下结论：当满带顶附近有空状态 $\boldsymbol{k}$ 时，整个能带中的电流，以及电流在外电磁场作用下的变化，完全如同存在一个带正电荷 q 和具有正质量 $|m^*|$、速度 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})$ 的粒子的情况一样. 这样一个假想的粒子称为空穴. 空穴概念的引入使得满带顶附近缺少一些电子的问题和导带底有少数电子的问题十分相似. 这两种情况下产生的导电性分别称为空穴导电性和电子导电性. 前面所讲，由于少数电子由满带激发到导带所产生的本征导电便是由相同数目的电子和空穴所构成的混合导电性. 对于半金属，能带交迭的结果，上面能带有电子，下面能带有相同数目的空穴，电子和空穴统称为载流子.

§ 5-4 在恒定磁场中电子的运动

这一节讨论晶体中的电子在恒定磁场中的运动. 它是分析许多重要的物理效应，例如回旋共振、德·哈斯-范·阿尔芬效应的理论基础. 讨论电子在恒定磁场中的运动可以有两个层次，一是基于准经典运动近似，所得结果物理图象明晰，但有一定的局限性；另一是基于量子理论，即求解含有磁场时系统的波动方程. 下面

将分别加以介绍.

一、恒定磁场中的准经典运动.

准经典运动的两个基本方程是

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})=\frac{1}{\hbar}\nabla_k E(\boldsymbol{k})$$

$$\hbar\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}=(-q)\boldsymbol{v}_{(\boldsymbol{k})}\times\boldsymbol{B} \tag{5-18}$$

(5-18)式的右端是电子在磁场中运动受到的洛仑兹力. 由这两个基本方程可以得到以下两个结论：(1) 沿着磁场方向的 $\boldsymbol{k}$ 的分量不随时间改变；(2) 电子的能量值 $E(\boldsymbol{k})$不随时间变化,即电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间的等能面上运动,其物理原因是罗仑兹力不做功. 如图 5-12 所示,电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间的运动轨迹是垂直磁场的平面与等能面的交线.

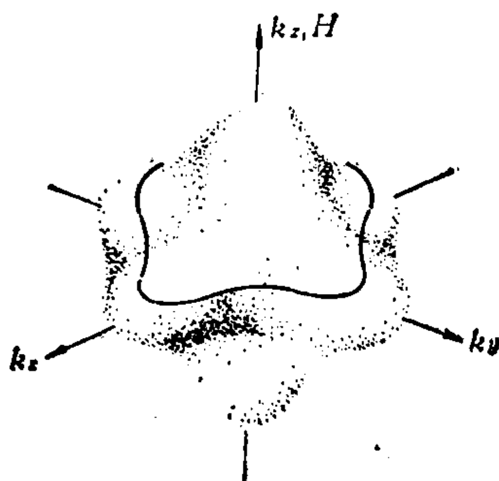


图 5-12 在磁场作用下电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间运动的轨迹

为了具体化,我们以自由电子为例. 对于自由电子有

$$E_{(\boldsymbol{k})}=\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

代入准经典运动的基本方程

$$\begin{cases} \boldsymbol{v}_{(k)} = \dfrac{\hbar \boldsymbol{k}}{m} & (5\text{-}19) \\ \dfrac{d\boldsymbol{k}}{dt} = -\dfrac{q}{m}(\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{B}) & (5\text{-}20) \end{cases}$$

若选 $\boldsymbol{B}$ 沿 k_z 方向，$\boldsymbol{B}=(0,0,B)$，则分量形式为

$$\begin{cases} \dfrac{dk_x}{dt} = -\dfrac{qB}{m}k_y \\ \dfrac{dk_y}{dt} = \dfrac{qB}{m}k_x \\ \dfrac{dk_z}{dt} = 0 \end{cases} \tag{5-21}$$

可以看出 k_z 保持不变，在 k_x-k_y 面内做匀速圆周运动，回转的频率为 $\omega_0 = qB/mc$. 自由电子的等能面是球面，与 k_z 垂直的平面与等能面的交线就是一系列圆. 如图 5-13 所示. 这时电子在实空间（即 $\boldsymbol{r}$ 空间）做螺旋运动，由式(5-19)、(5-20)及(5-21)，可

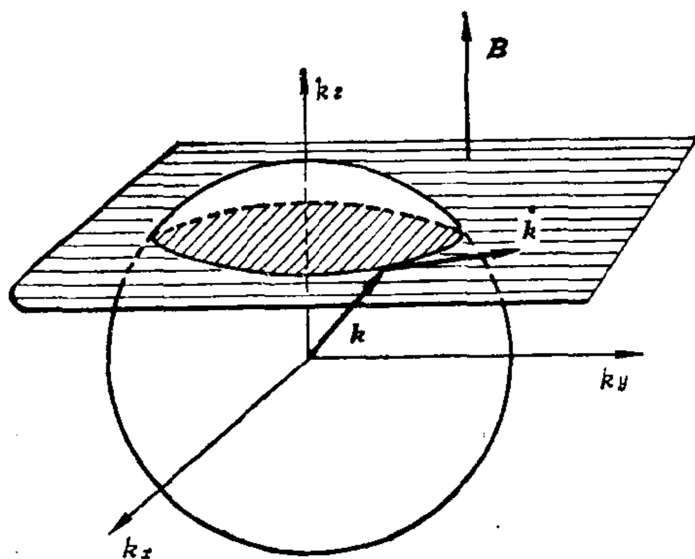


图 5-13 在磁场作用下自由电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间运动的轨迹

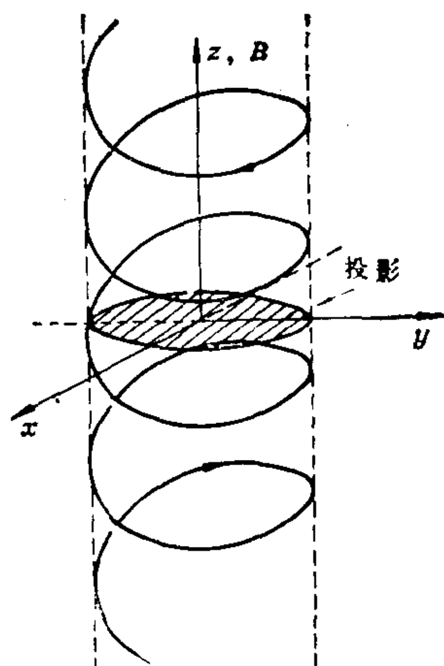


图 5-14 在磁场作用下电子在实空间运动的轨迹

知：

$$\begin{cases}\dfrac{dv_x}{dt}=-\dfrac{qB}{m}v_y\\ \dfrac{dv_y}{dt}=\dfrac{qB}{m}v_x\\ \dfrac{dv_z}{dt}=0\end{cases}\tag{5-22}$$

因此，沿磁场方向 v_z＝常数，即做匀速运动；在垂直磁场的平面内做匀速圆周运动，回转频率为 $\omega_0=\dfrac{qB}{m}$，这就是螺旋运动，如图5-14所示，与普通物理中的结果是一致的。

二、自由电子情况的量子理论

没有磁场时，自由电子运动的哈密顿量为

$$\mathscr{H}=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2.$$

当存在有磁场时，电子运动的哈密顿量只是相当于把 $\boldsymbol{p}$ 换成 $\boldsymbol{p}+q\boldsymbol{A}$，其中 $\boldsymbol{A}$ 为矢量势，有

$$\mathscr{H}=\frac{1}{2m}(\boldsymbol{p}+q\boldsymbol{A})^2\tag{5-23}$$

如果磁场方向为 z 轴，则矢量势可以取为 $\boldsymbol{A}=(-By,0,0)$，很容易验证其满足 $\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}$ 关系．则有：

$$\mathscr{H}=\frac{1}{2m}[(\hat{p}_x-qBy)^2+\hat{p}_y^2+\hat{p}_z^2]\tag{5-24}$$

因为在哈密顿量 $\mathscr{H}$ 中不含 x、z，所以和 $\hat{p}_x=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$ 与 $\hat{p}_z=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial z}$ 算符是对易的，相应的波函数可选为 $\hat{p}_x,\hat{p}_y$ 的本征态

$$\begin{cases}\hat{p}_x\psi=\hbar k_x\psi\\ \hat{p}_z\psi=\hbar k_z\psi\end{cases}$$

波函数可以写为

$$\psi = e^{i(k_x x + k_z z)}\varphi(y) \tag{5-25}$$

代入波动方程

$$\mathscr{H}\psi = E\psi,$$

可以得到 $\varphi(y)$满足下列方程：

$$\frac{1}{2m}[(\hbar k_x - qBy)^2 + \hat{p}_y^2 + \hbar^2 k_z^2]\varphi(y) = E\varphi(y) \tag{5-26}$$

很容易看到，(5-26)式可以写成简谐振子的方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2m}(\hbar k_x - qBy)^2\right]\varphi(y) = \left(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}\right)\varphi(y)$$

及

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{m}{2}\left(\frac{qB}{m}\right)^2\left(\frac{\hbar}{qB}k_x - y\right)^2\right]\phi(y) = \left(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}\right)\varphi(y)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{m}{2}\omega_0^2(y - y_0)^2\right]\phi(y) = \varepsilon\varphi(y)$$

其中

$$\omega_0 = \frac{qB}{m}$$

$$y_0 = \frac{\hbar}{qB}k_x$$

$$\varepsilon = E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$$

方程(5-26)表明 $\varphi(y)$是中心位置在 y_0，振动圆频率为 ω_0 的谐振子波函数.

$$\varphi_n(y - y_0) \cong e^{-\frac{\omega_0}{2}(y-y_0)^2}H_n[\omega_0(y - y_0)]$$

$H_n(y)$表示厄米多项式. 相应的能量本征值

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0, \quad \text{其中 } n = 0,1,2,\cdots$$

而包括 x,z 在内的波函数为

$$\psi = e^{i(k_x x + k_z z)} \varphi_n(y - y_0)$$

能量本征值为

$$E = \varepsilon_n + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0$$

也就是说,根据量子理论,在 $x-y$ 平面内的圆周运动对应一种简谐运动,能量是量子化的. 这些量子化的能级称为朗道能级.

三、晶体中电子的有效质量近似.

与自由电子情况相类似,晶体中电子在磁场中运动时,只需把没有磁场时哈密顿量中的 $\boldsymbol{p}$ 换成 $\boldsymbol{p}+q\boldsymbol{A}$,有

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2m}(\boldsymbol{p}+q\boldsymbol{A}) + V(\boldsymbol{r}) \tag{5-27}$$

$V(\boldsymbol{r})$ 为晶体的周期势场. 严格的求解磁场中晶体中电子的运动是很困难的,但是在有些情况下,(5-27)式表示的哈密顿量可以近似写成

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2m^*}(\boldsymbol{p}+q\boldsymbol{A})$$

把周期场的影响概括成有效质量的变化,称为有效质量近似. 一般半导体材料中导带底和价带顶附近常常可以采用有效质量近似,对有些金属材料,例如碱金属,有时也可以采用. 在有效质量近似的框架内,前面讨论的自由电子情况的结论,可以推广到晶体中的电子,只需要用有效质量 m^* 替代自由电子质量 m. 例如回转频率 $\omega_0 = \frac{qB}{m^*}$. [当然,认真来说晶体中电子的有效质量是一个张量]

§ 5-5 回旋共振

利用回旋共振实验测定了许多半导体材料导带底和价带顶附近的有效质量.

我们知道在恒定外磁场的作用下，晶体中的电子(或空穴)将作螺旋运动，回转频率 $\omega_0=\frac{qB}{m^*}$. 若在垂直磁场方向加上频率为 ω 的交变电场，当 $\omega=\omega_0$，交变电场的能量将被电子共振吸收，这个现象称为回旋共振. 从量子理论的观点，相当于实现了电子在朗道能级之间的跃迁. 不同材料，有效质量 m^* 不同，在实验上表现出不同的回旋共振频率，因此可以从回旋共振频率确定有效质量. 为了得到清晰的共振峰，必须满足 $\omega_0\tau\gg1$ 的条件，τ 为电子的平均自由运动时间，通常必须利用高纯晶体在液氦中进行工作，以便得到足够长的自由运动时间. 另外还需要满足 $\hbar\omega_0\gg kT$ 因为只有这样量子化效应才是显著的.

图 5-15 中给出了锗、硅材料导带底附近的等能面形状. 可以看出硅的导带底在<100>轴(Δ 轴)上，共有六个等价点，在导带底附近的等能面为旋转椭球，沿轴方向的有效质量用 m_l^* 表示，在垂

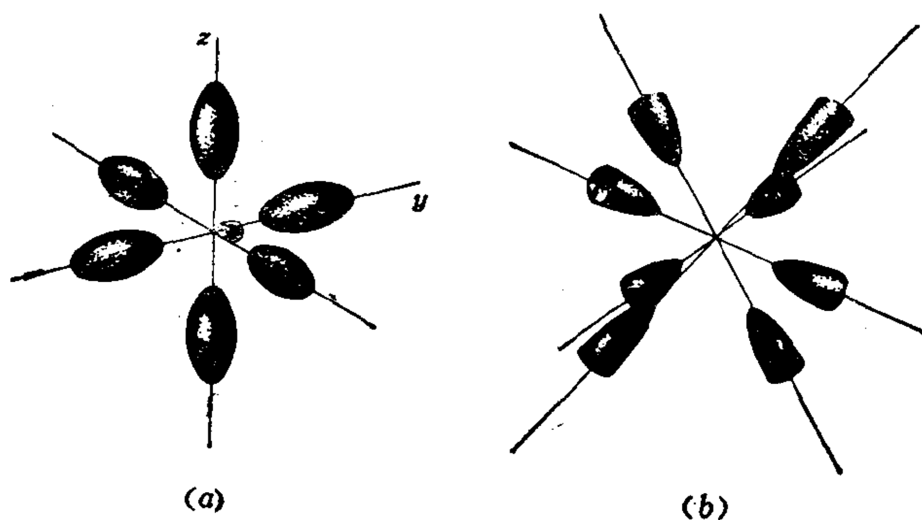


图 5-15 (*a*) 硅，(*b*) 锗导带底附近的旋转椭球等能面.

直 Δ 轴的平面内是各向同性的，有统一的有效质量，用 m_t^* 表示. 对于硅：$m_l^*=0.19\ m$，$m_t^*=0.92\ m$；(m 为自由电子的质量). 锗

的情况相类似，导带底位于〈111〉方向的 L 点，共有八个等价点，导带底附近的等能面亦为旋转椭球，对于锗：$m_t^* = 0.082\ m$，$m_l^* = 1.59\ m$。在半导体物理的发展过程中，很长一段时间内曾经认为能带的极值是单一的，位于 $\boldsymbol{k}$ 空间的原点（Γ 点），在极值附近只有一个统一的有效质量 m^*，称为各向同性模型。如图 5-15 所示，

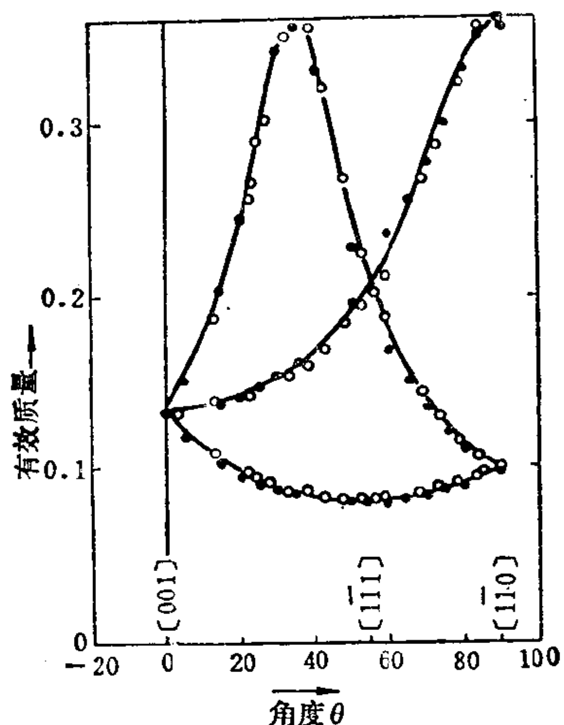


图 5-16　N型锗回旋共振实验

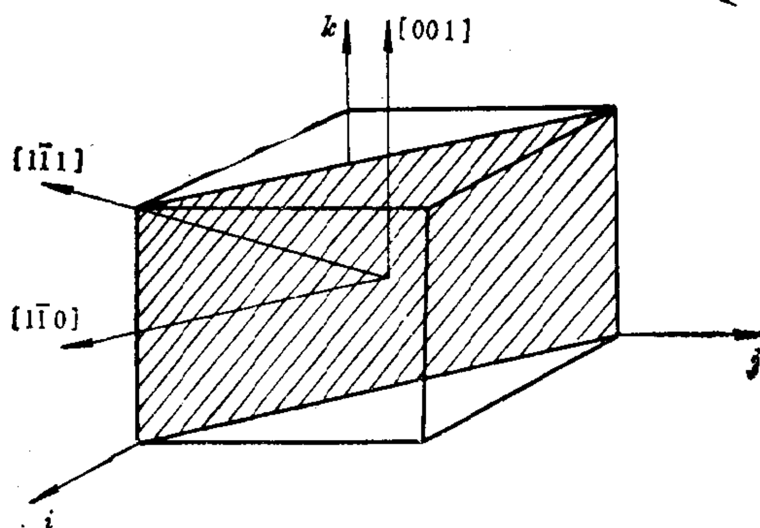


图 5-17　(110)面内磁场的变化示意图

在锗、硅中各向同性模型并不符合实际情况，而有更为复杂的能带结构. 在确立锗、硅复杂能带结构中回旋共振实验起了很重要的作用.

可以证明，在等能面为旋转椭球的情况，回转频率

$$\omega_c = \frac{qB}{m_c^*}$$

其中 m_c^* 称为回旋共振有效质量，

$$\frac{1}{m_c^{*2}} = \frac{\cos^2\vartheta}{m_t^2} + \frac{\sin^2\vartheta}{m_l^2}$$

ϑ 为磁场与椭球纵轴之间的夹角. 图 5-16 中给出了N型锗的实验结果. 磁场在(110)面内，从[001]方向经过[1$\bar{1}$1]转到[1$\bar{1}$0]，如图 5-17 所示意. 可以看出当磁场沿[001]方向时，与八个椭球纵轴的夹角是相同的，只有一个回旋频率. 当磁场偏离[001]方向以后，与八个椭球纵轴的夹角不尽相同，ω_c 不同. 从实验上测出 ω_c 随磁场方向的变化，$\left(\text{图 4-16 中标出的是}\frac{m_c^*}{m}\text{随磁场方向的变化}\right)$就可以判断出导带极值在 $\boldsymbol{k}$ 空间的位置，推出 m_l^* 和m_t^* 的数值.

§ 5-6　德·哈斯-范·阿尔芬效应

1930 年德·哈斯和范·阿尔芬(De Hass-Van Alphen)在低温下强磁场中研究铋单晶的磁化率，发现了磁化率随磁场变化而呈现出振荡.如图 5-18 所示.后来，在很多金属材料中都观察到了类似的现象，而且发现，如果不是对磁场而是对磁场的倒数作图，则可以清晰的看到磁化率的变化呈周期性结构，有时还可能有两个以至更多的周期，典型的结果示于图 5-19 中. 磁化率随磁场倒数$\frac{1}{B}$周期性振荡现象称为德·哈斯-范·阿尔芬效应.后来人们发现电导率、比热容等物理量也有类似的振荡现象.这些现象同金属费米面附近电子在强磁场中的行为有关，因而同金属费米面结

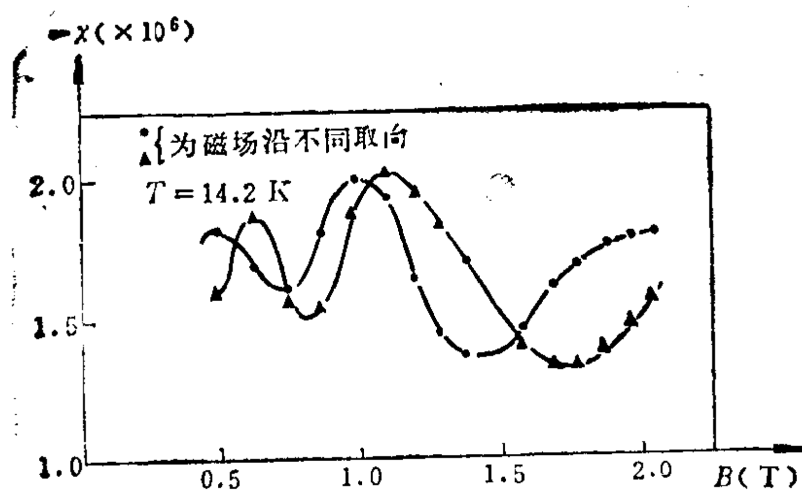


图 5-18　14.2 K 铋单晶磁化率随磁场的变化.

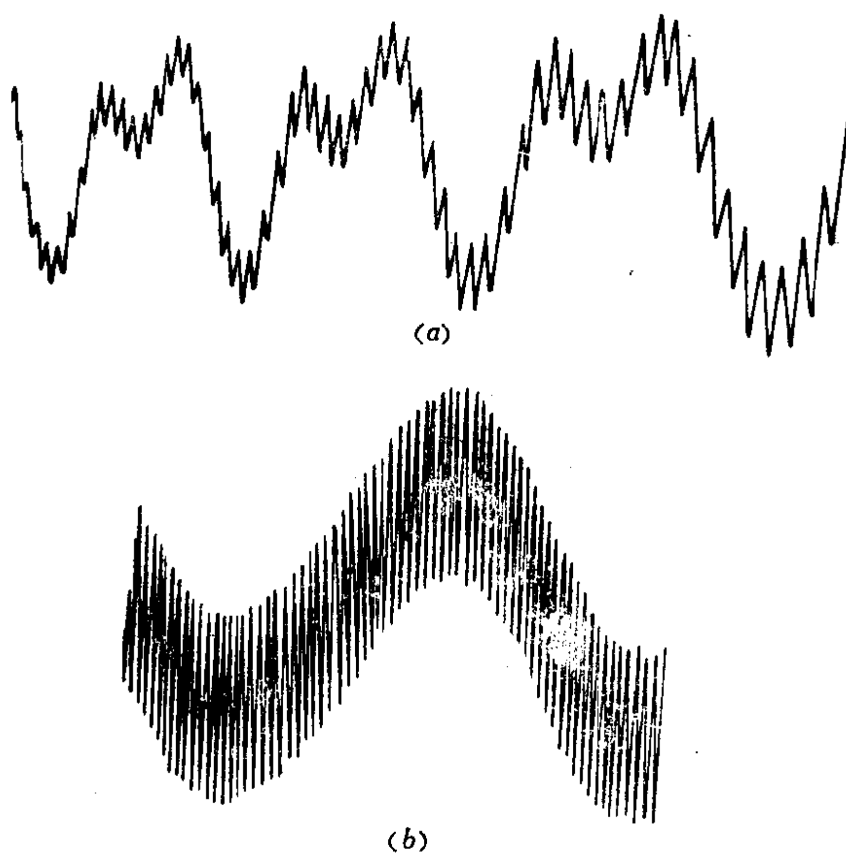


图 5-19　德·哈斯-范·阿芬效应
(a) 铼　(b) 银

构有密切的关系，这些效应已成为研究费米面的有力工具.

一、二维自由电子气模型

没有外磁场时，自由电子气有

$$E(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$$

$\boldsymbol{k}$ 取值在一个平面内（设为 k_x-k_y 面）. 当加有恒定外磁场时，能量本征值为一系列朗道能级

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega.$$

自由二维电子气具有准连续的能谱，在垂直磁场下，聚集成为间隔为 $\hbar\omega_0$ 的分立能级，这种改变可以看做是量子态的一种改组，在改组过程中，量子态的总数应当是不变的. 由此可以猜想，朗道能级是高度简并的，每一个朗道能级包含量子态的数目等于原来连续谱中能量间隔 $\hbar\omega_c$ 内的态的数目，形象地可以如图 5-20 所示.

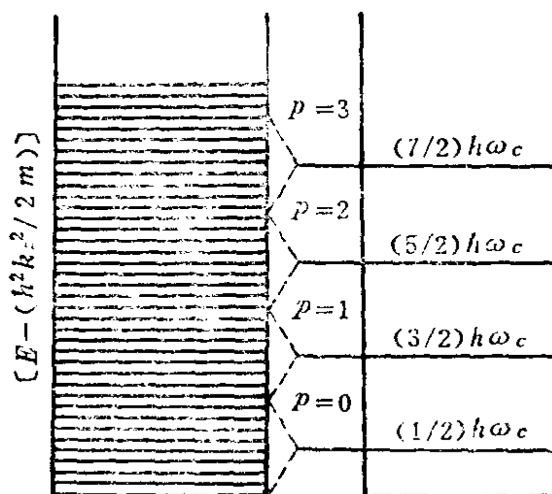


图 5-20　朗道能级的简并度

很容易证明二维自由电子气的能态密度是与能量无关的常数，如果假设二维电子气所在平面尺寸为 $L\times L$，计入电子自旋状态，这个常数值为

$$\frac{mL^2}{\pi\hbar^2}$$

由此可以得到朗道能级的简并度 D 等于

$$D=\frac{mL^2}{\pi\hbar^2}\times\hbar\omega_0=\frac{L^2q}{\pi\hbar}B \tag{5-28}$$

朗道能级的简并度有一个物理的解释. 在 5-4 节中我们证明了在垂直磁场的平面内，自由电子做简谐运动，波动方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{m}{2}\omega_0^2(y-y_0)\right]\phi(y)=\varepsilon_1\phi(y)$$

其中

$$y_0=\frac{\hbar}{qB}k_x$$

y_0 表示简谐运动的中心. 显然，y_0 取值应在 L 范围内，另外，由边界条件 k_x 取值是均匀间隔的点，间隔 $\Delta k_x=\frac{2\pi}{L}$，从而有

$$\Delta y_0=\frac{\hbar}{qB}\times\frac{2\pi}{L} \tag{5-29}$$

y_0 的取值数

$$\frac{L}{\Delta y_0}=\frac{L^2qB}{2\pi\hbar} \tag{5-30}$$

如果计入自旋乘以 2，就得到了朗道能级的简并度 D.

在磁场中，形成一系列高度简并的分立能级，使得电子气系统能量将随磁场强度 B 发生变化，这就是产生德·哈斯-范·阿尔芬效应的原因. 下面做一些定性的讨论. 图 5-21 中的甲、乙、丙、丁，表示四种典型的情况. 甲图表示在某一磁场值 B 下，恰好使入能级上占满电子，而 $(\lambda+1)$ 能级上没有电子，即满足

$$\lambda D=N\text{(电子数)}$$

或 $\quad(\lambda+1)\hbar\omega_0=E_F^0$(自由电子气 0 K 费米能级) (5-31)

这时，磁场加入的前后，电子系统的能量相同. 这是因为由于轨道

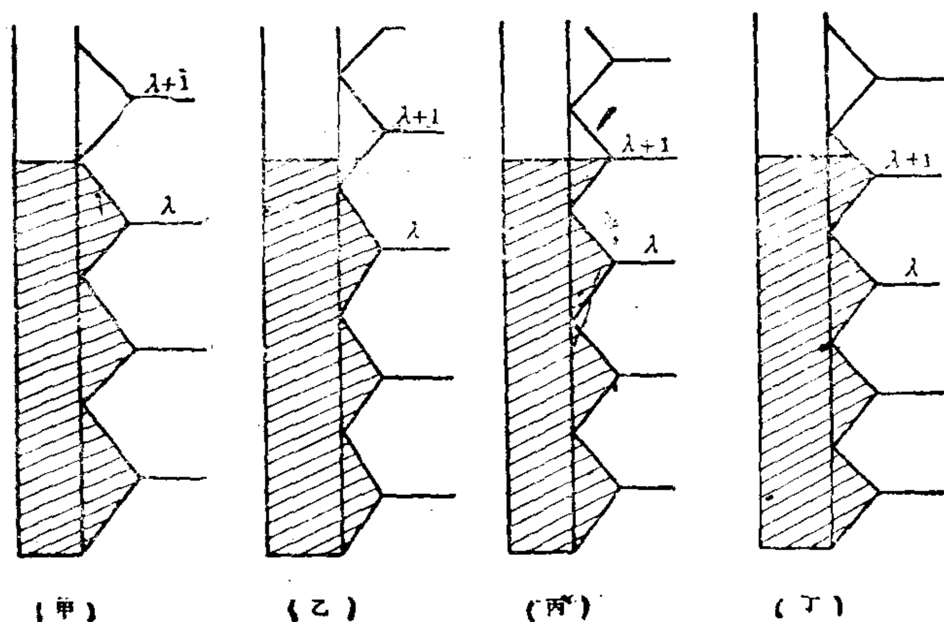


图 5-21 朗道能级电子填充情况随磁场强度的变化

量子化，虽然使有些电子能量增加了，有些电子能量减少了，在甲图的情况二者恰好相互抵消．如果磁场强度减小，$\hbar\omega$ 变小，朗道能级简并度减少，电子将要填充到第$(\lambda+1)$个量子化能级上．设第$(\lambda+1)$能级电子占据几率为 P，图乙所表示的情况，相当于 $0<P<\frac{1}{2}$，这时加入磁场以后电子系统的能量增加了．如果磁场强度继续减小，第$(\lambda+1)$能级上电子占据几率增加，图丙所表示的情况，相当于 $P=\frac{1}{2}$．这时电子系统增加的能量达到极大．如果磁场强度继续减小电子占据几率 $\frac{1}{2}<P<1$，这是图丁表示的情况，这时加入磁场以后电子系统能量虽然增加，但与图丙的情况相比增加的数量减小了。值得强调的是：图丙的情况有第$(\lambda+1)$量子化能级的能量值与 E_F^0 相等，即

$$\left[(\lambda+1)+\frac{1}{2}\right]\hbar\omega_0=E_F^0$$

总结以上定性分析，随磁场强度 B 减小，电子系统能量的增量

ΔE 成周期性变化，每当量子化能级 $(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$ 与 E_F^0 重合时，出现增量 ΔE 的峰值.

下面进一步讨论变化的周期，以 $\frac{1}{B}$ 为变量. 设磁场强度为 B_1 时，第 λ 能级恰好完全填满，(图 5-21 中的甲)，即

$$\lambda D = N$$

有

$$\lambda \frac{L^2 q}{\pi\hbar} B_1 = N$$

有

$$\frac{1}{B_1} = \lambda \frac{L^2 q}{\pi\hbar N}$$

设磁场强度为 B_2 时，第 $(\lambda+1)$ 能级恰好完全填满，即

$$(\lambda+1)D = N$$

$$\frac{1}{B_2} = (\lambda+1)\frac{L^2 q}{\pi\hbar N}$$

电子系统的增量为零，两个相邻极小值间的距离意味着变化周期

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \left(\frac{1}{B_2} - \frac{1}{B_1}\right) = \frac{L^2 q}{\pi\hbar N} = \frac{2\pi q}{\hbar S_F} \tag{5-32}$$

其中

$$S_F = 2\pi^2 \frac{N}{L^2}$$

S_F 为二维自由电子气费米圆的面积，如图 5-22 所示

$$S_F = \pi K_F^{0\,2}$$

而在 $T=0$K N 个自由电子填充费米圆

$$2 \times \frac{L^2}{(2\pi)^2} \times \pi K_F^{0\,2} = N$$

所以有

$$S_F = 2\pi^2 \frac{N}{L^2}$$

在绝对零度下系统的磁矩 $M=-\partial E/\partial B$，上面分析了 ΔE 随 $\frac{1}{B}$ 成周期变化，变化周期为 $\frac{2\pi q}{\hbar S_F}$，因而有磁矩随 $\frac{1}{B}$ 成周期变化，变化周期亦为 $\frac{2\pi q}{\hbar S_F}$. 低温下电子气系统的磁矩随磁场的这种振荡变化，就是德·哈斯-范·阿尔芬效应. 下面将会进一步看到，从实验上测定 M 随 $\frac{1}{B}$ 变化的周期，定出 S_F，这是十分重要的.

二、三维自由电子气模型

在 5-4 节中已经讨论过三维自由电子在磁场中运动的解. 在未有外磁场时，自由电子有

$$E(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$\boldsymbol{k}$ 为三维空间矢量. 在加有恒定外磁场时，能量本征值为

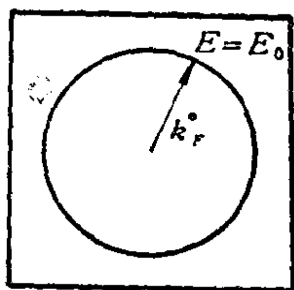


图 5-22 二维自由电子气的费米圆

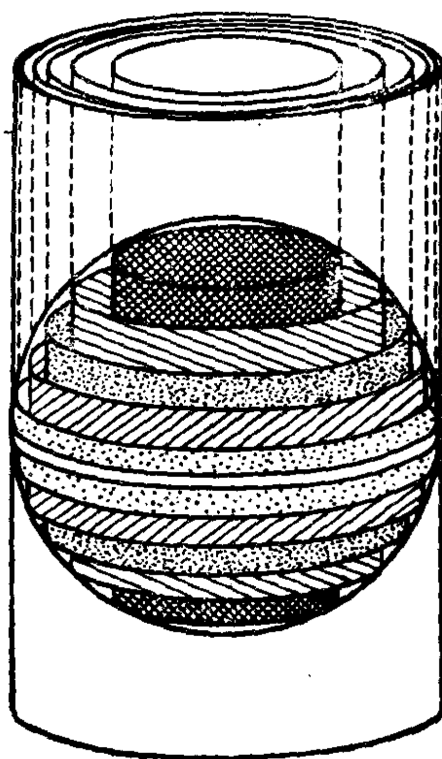


图 5-23 磁场中自由电子气在 $\boldsymbol{k}$ 空间形成的子带

$$E_{nk_z}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0+\frac{\hbar^2 k_z{}^2}{2m}$$

在与磁场垂直的 k_z = 常数的平面内，轨道是量子化的，沿磁场方向的 k_z 取值是准连续的．如图 5-23 所示，在 $\boldsymbol{k}$ 空间形成一系列“圆柱面”，每一个圆柱面对应一个确定的量子数 n，可以看成是一个子带，在每个子带中只有一维自由度 k_z，很容易证明，若 z 方向的长度为 L，则一维自由电子态密度函数为

$$N_{k_z}(E)=\frac{L\sqrt{2m}}{2\pi\hbar}E_{k_z}{}^{-\frac{1}{2}} \tag{5-33}$$

这样，所有子带态密度的总合，可以写成

$$N(E)=D\frac{L\sqrt{2m}}{2\pi\hbar}\sum_n\left[E-\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0\right]^{-\frac{1}{2}} \tag{5-34}$$

其中 D 为朗道能级的简并度．图 5-24 中示意画出了由(5-34)式所表示的能态密度．同时也画出了没有磁场时三维自由电子气的能态密度 $N(E)=CE^{1/2}$ 曲线．可以看出加磁场以后能态密度的主要特点是在能量为 $\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0$ 处出现峰值．与二维情况相类似，加入磁场以后态密度的变化，将会使电子系统的能量增加，能量的增量 ΔE 与 E_F^0 和 $\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0$ 的相对位置有关．当改变磁场强度 B 时，$\hbar\omega$ 将发生变化，态密度峰值能量位置 $\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0$ 发生变化，每当 $\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ 与 E_F^0 重合时，能量增量最大．从图 5-23 所示的圆柱面来看，磁场变化引起圆柱的半径变化，每当有一个圆柱面恰当与费米球相切时，系统能量增量最大．这就使得电子系统能量增量 ΔE 随 $\frac{1}{B}$ 呈周期性变化，感生磁矩 M 随 $1/B$ 呈

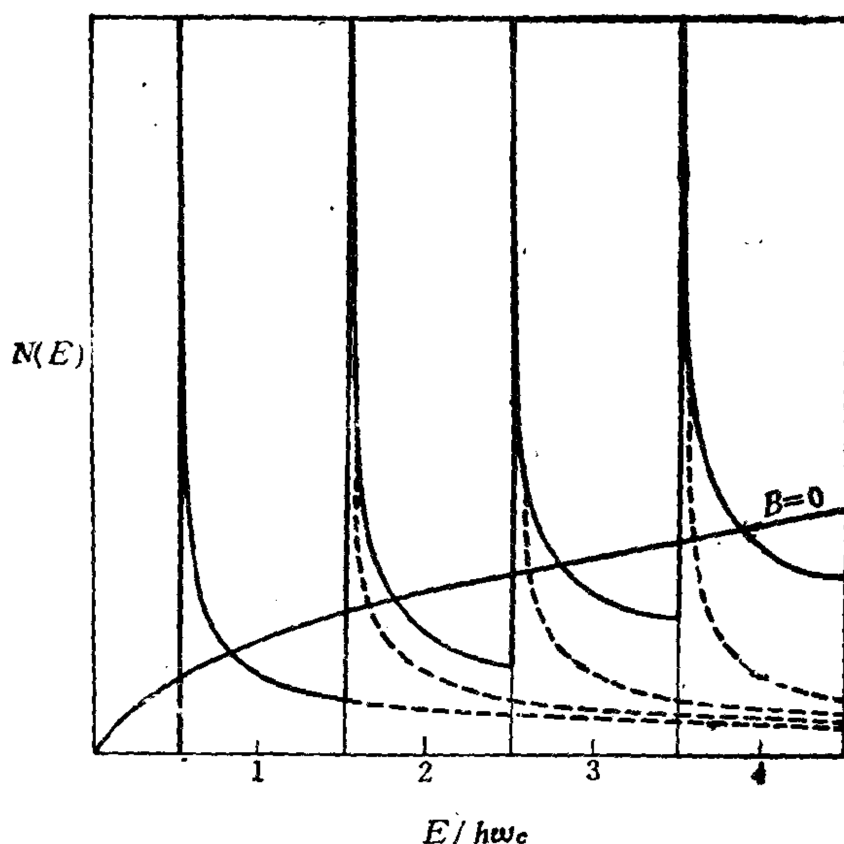


图 5-24 磁场中自由电子气的能态密度

周期性变化.

与费米球相切的圆柱面上的电子 $K_z \to 0$，它对峰值态密度的贡献最大(这个峰值的能量接近于 E_F^0). 感应磁矩 M 随 $\frac{1}{B}$ 变化的周期，取决于最大截面 S_F，又称为极值截面.

三、实际应用举例:

碱金属，例如 K、Na，它们具有体心立方晶格结构，每一原子有一个价电子，这些价电子就是导带中的电子，它们占据 $\boldsymbol{k}$ 空间的体积应为布里渊区体积的一半. 碱金属中的电子可以看成是自由电子，电子填充一个费米球，费米面是球面，如图 5-25 所示. 费米球半径 k_F 等于

$$k_F = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\left(\frac{2\pi}{a}\right) = 0.620\left(\frac{2\pi}{a}\right) \tag{5-35}$$

其中 a 为体心立方晶格中立方单胞的边长. 我们知道在体心立方晶格的布里渊区中，中心至边界面的最短距离，如图 5-25 所示.

$$\Gamma N=\frac{2\pi}{a}\sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2+\left(\frac{1}{2}\right)^2+0^2}=0.707\left(\frac{2\pi}{a}\right)$$

也就是说，自由电子费米球包含在第一布里渊区之内，费米球的表面并没有很接近布里渊区的边界面.

由于费米面是球面，对不同的磁场方向有相同的极值截面，德·哈斯-范·阿尔芬效应有相同的振荡周期，实际的实验结果证实了这一点. 由振荡周期确定的 k_F 值与(5-35)式符合的很好. 上一章曾指出用赝势的理论可以说明为什么碱金属中的价电子行为与自由电子模型如此一致.

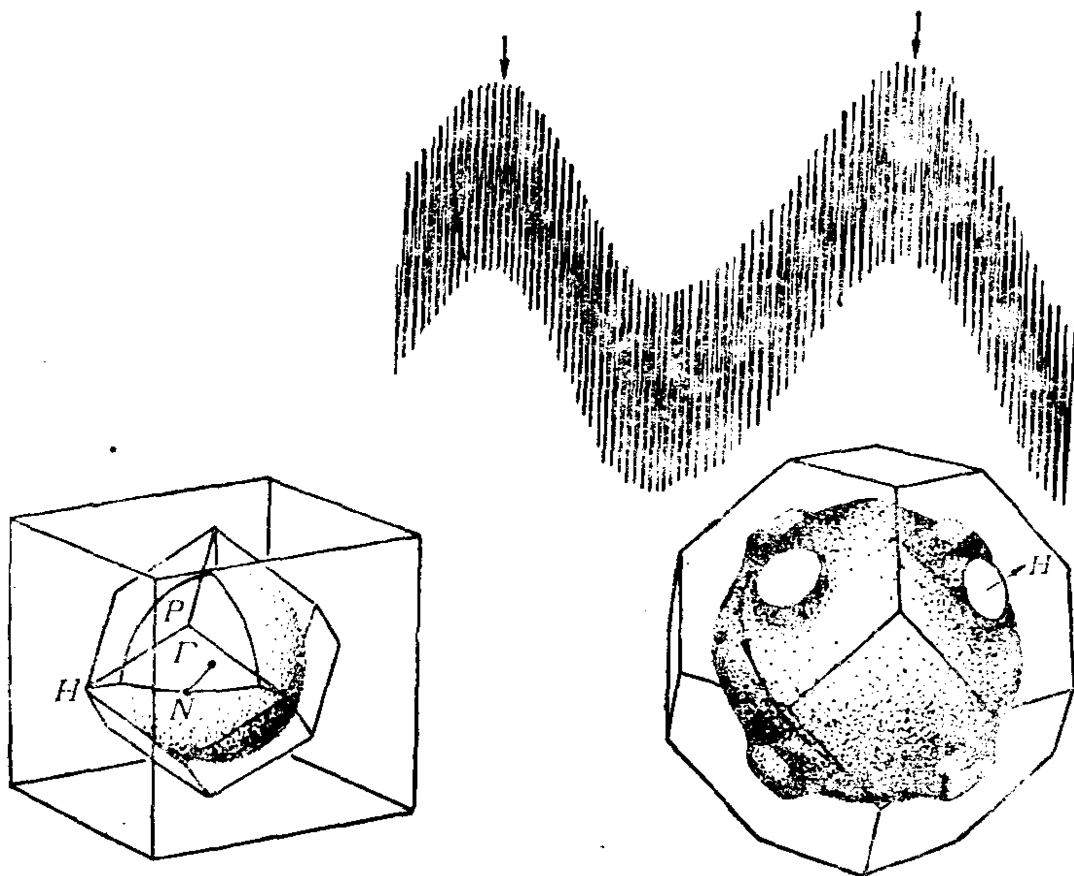


图 5-25　碱金属的费米面

图 5-26　磁场沿〈111〉方向时银的德哈·斯-范·阿尔芬效应

贵金属Cu、Ag、Au有相类似的费米面，如图5-26中所示意，费米面明显地是非球形的，有8个颈状突起部份与面心立方点阵的布里渊区的8个六角面相接触．在这种情况下，磁场沿不同方向时，德·哈斯-范·阿尔芬效应表现出不同的性质．图5-26中的上半部给出了磁场沿〈111〉方向时，Ag的德·哈斯-范·阿尔芬振荡，振荡包括两个周期，在图5-26中的费米面上也标出了与这两个周期相对应的极值轨道．"肚子"轨道，截面积S_F大，$\Delta\left(\frac{1}{B}\right)$的周期小；"脖子"轨道，截面积$S_F$小，$\Delta\left(\frac{1}{B}\right)$的周期大．当磁场沿〈110〉方向，极值轨道如图5-27所示意，四个延展区的费米面中间围成的区域，俗称"狗骨头"轨道，改变磁场的方向，测定德·哈斯-范·阿尔芬效应的振荡周期，确定极值截面的面积，就可以相当准

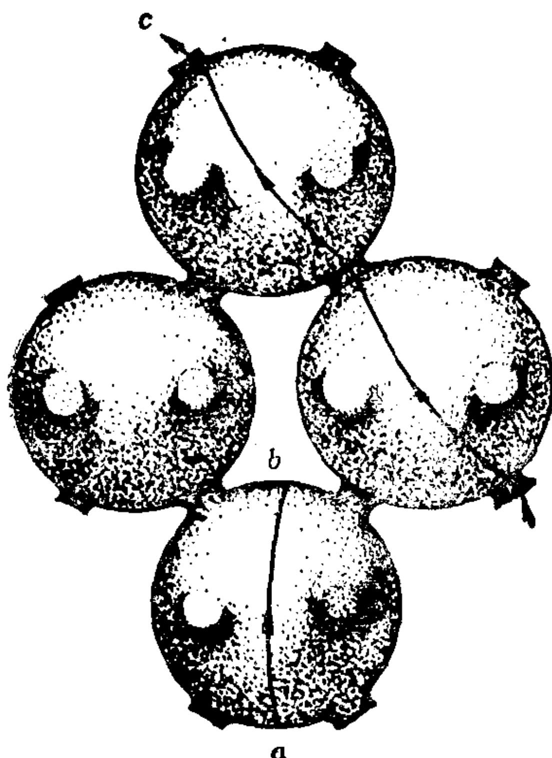


图 5-27　磁场沿〈110〉方向时金属银费米面的极值轨道

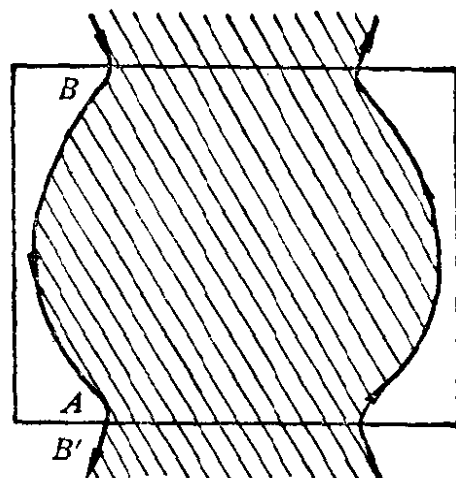


图 5-28　开轨道

确的勾画出费米面的形状．若在垂直磁场的 k 平面中电子运动轨道如图 5-28 所示，电子运动不形成闭合的轨道，称为开轨道，这时没有德·哈斯-范·阿尔芬效应．但是有明显的磁阻效应，可以由磁阻效应的分析得到有关费米面的信息．

第六章　金属电子论

本世纪初，在经典理论基础上，对金属的导电、导热等基本现象提出了系统的微观理论(特鲁德-洛伦兹理论)，成功地说明了欧姆定律、热导和电导间的联系(维德曼-弗兰兹定律)和其它现象，但同时也遇到一些根本性的矛盾，经典电子论假设金属中存在着自由电子，它们和理想气体分子一样，服从经典的玻耳兹曼统计，因此，金属中的自由电子对热容量有贡献，并且大小应可以和晶格振动热容量相比拟．但是实验上并不能察觉金属有这样一部分额外的热容量．从经典理论看，这种情况只能表明电子并没有热运动．从而直接动摇了经典电子论的基础．这个矛盾直到量子力学和费米统计规律确立以后才得到解决，以后在费米统计基础上重新建立起现代的金属电子理论．这一章将首先介绍金属中电子的费米统计规律性，并具体分析电子热容量问题．

电导、热导、温差电、电流磁效应等输运过程，是最明显表现金属特征的一个基本方面，同时，也是金属电子论发展最系统的领域．经典电子论在这方面曾有很大的成就，但是，长期不能解释电子具有很长的"自由程"的事实(按经典理论分析，电子自由程近似等于几百个原子间距)．正是为了解决这个矛盾，结合量子力学的发展，开始系统研究电子在晶体周期场中的运动，从而逐步产生了能带论．按照能带论，在严格周期性势场中，电子可以保持在一个本征态中，具有一定的平均速度，并不随时间改变，这相当于无限的自由程．实际自由程之所以是有限的，则是由于原子振动或其它原因致使晶体势场偏离周期场的结果．能带论不仅这样解决了经典理论的矛盾，并且为处理电子运动以及电子自由程问题提供

了新的基础．在费米统计和能带论的基础之上，逐步发展了关于输运过程的现代理论．本章将主要通过讨论电导的问题来介绍关于输运过程的一些基本概念和理论方法．

§6-1 费米统计和电子热容量

一般的金属问题往往主要只涉及导带中的电子，因此，下面的讨论只考虑导带中的电子．

一、费米分布函数

前面已经指出，能带理论是一种单电子近似，每一个电子的运动被近似看作是独立的，具有一系列确定的本征态，由不同的波数 $\boldsymbol{k}$ 标志（如果不是限于导带，则必须由一个能带标号 n 和波数 $\boldsymbol{k}$ 来标志）．这样一个单电子近似描述的系统的宏观态就可以由电子在这些本征态间的统计分布来描述．对于系统的平衡态，费米统计的基本原理归结为一个完全确定的所谓费米统计分布函数

$$f(E)=\frac{1}{e^{(E-E_F)/K_BT}+1} \tag{6-1}$$

它直接给出能量为 E 的本征态被一个电子占据的几率．费米函数包含一个由系统的具体情况决定的参数 E_F．具体讲，E_F 可以由系统中电子总数 N 决定如下，即

$$\sum_i f(E_i)=N \tag{6-2}$$

加式表示对系统所有的本征态相加．E_F 具有能量的量纲，称为费米能级（它并不代表一个电子本征态的能值），它实际上等于这个系统中电子的化学势．

费米分布函数 $f(E)$ 具有图 6-1 所示的形式．当

$$E=E_F\text{ 时},f(E)=1/2$$

当 E 比 E_F 高几个 K_BT 以上时，

$$e^{(E-E_F)/K_BT}\gg 1$$

$$f(E)\approx 0$$

表明这样的本征态基本上是空的；而当E比 E_F 低几个 k_BT 时

$$e^{(E-E_F)/k_BT}\ll 1$$

$$f(E)\approx 1$$

如图所示，$f(E)$在 E_F 上下几个 k_BT 的范围内由1降为接近于0. 在 $T\to 0$ K 的极限，这个转变的区域将无限地变窄；所有 $E<E_F$ 的本征态将完全填满，所有更高的状态都是空的. 也就是说，在 0 K 的极限 E_F 就是电子填充的最高能级 E_F^0.

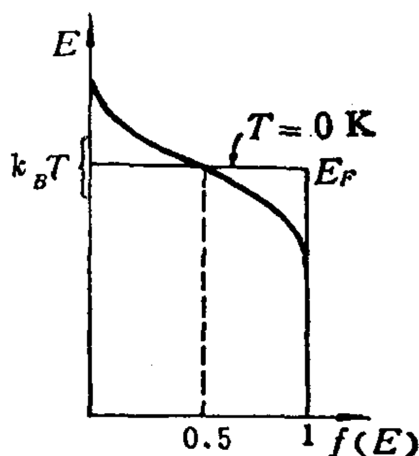


图 6-1　费米分布函数

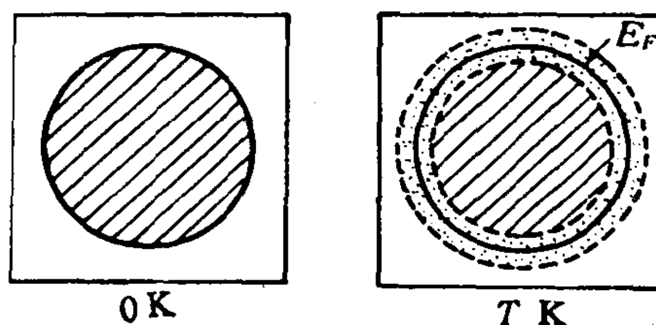


图 6-2　费米面和热激发

$\boldsymbol{k}$ 空间中费米分布的情况可以示意地表示如图 6-2：左边为 0 K 的情形；右边为温度提高到有限温度T的情况，虚线间的区域表示部分为电子填充的状态，这个区域应包括等能面 $E=E_F$上下几个 k_BT 的能量范围。更确切地表达，体积 $d\boldsymbol{k}$ 内包括

$$2\,Vd\boldsymbol{k}/(2\pi)^3$$

个量子态，因此，统计平均的电子数应等于

$$2\,Vf[E(\boldsymbol{k})]d\boldsymbol{k}/(2\,\pi)^3$$

所以，$2\,Vf[E(\boldsymbol{k})]$给出电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间的统计分布密度. 在 $E(\boldsymbol{k})=E_F$ 的等能面附近几个 k_BT 的范围内，分布密度由完全填充的

最高密度 $2V$ 降为接近于 0. 在 $\boldsymbol{k}$ 空间，$E=E_F$ 等能面称为费米面.

费米分布具体给出了电子"热激发"的情况。图 6-2 从 0 K→TK 费米分布的变化表明，部分能量低于 E_F^0 的电子得到了数量级为 k_BT 的热激发能而转移到 E_F^0 以外的能量更高的状态.

在平衡状态的统计问题中，往往只需要知道电子的能量分布状况. 对于这样的问题，可以不必考虑 $\boldsymbol{k}$ 空间中的统计分布，而更简便地应用能态密度函数 $N(E)$ 的概念：在 $E-E+dE$ 内的量子态数目为 $N(E)dE$. 根据费米分布函数可以直接写出统计平均电子数为

$$f(E)N(E)dE.$$

所以 $f(E)N(E)$ 具体概括了系统中电子按能量的统计分布，它一方面决定于体现费米统计分布的 $f(E)$，另一方面决定于晶体本身的能态密度函数 $N(E)$，如图 6-3 所示.

二、E_F 的确定

在 0 K 的低温极限费米能级 E_F^0 应由下列关系式决定

$$N=\int_0^{E_F^0} N(E)dE \tag{6-3}$$

对于有限的温度，E_F 必须根据(6-2)的条件确定. 应用能态密度函数，可以把(6-2)写成

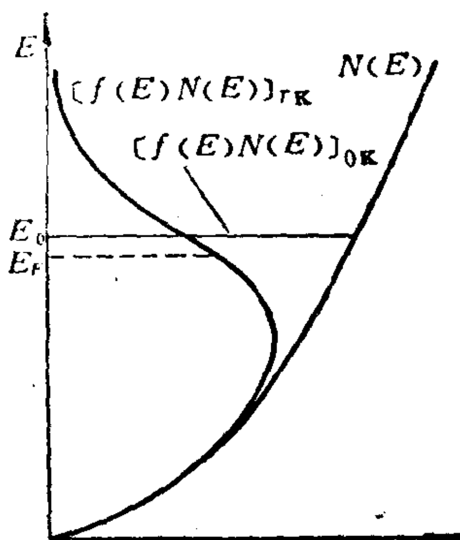
$$N=\int_0^{\infty} f(E)N(E)dE. \tag{6-4}$$

现在引入一个函数

$$Q(E)=\int_0^{E} N(E)dE, \tag{6-5}$$

$Q(E)$ 表示 E 以下量子态的总数. 对(6-4)的右方进行部分积分，并引用 $Q(E)$ 得到

$$N=f(E)Q(E)\Big|_0^{\infty}+\int_0^{\infty} Q(E)\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE.$$



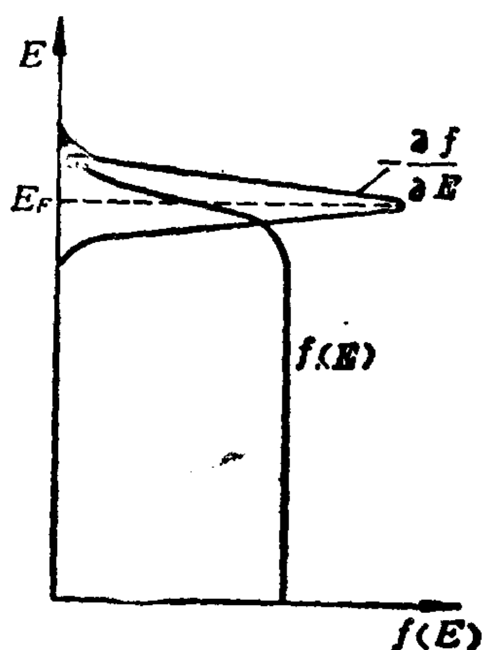


图 6-3 能态密度和电子按能量分布　　图 6-4 $\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)$ 的特点

前一项显然等于 0，因为当 $E\to 0$，$Q(E)$ 为 0；当 $E\to\infty$，$f(E)$ 按 e^{-E/k_BT} 趋于 0. 因此

$$N=\int_0^\infty Q(E)\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE, \tag{6-6}$$

写成这个形式是为了利用 $\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)$ 函数的特点来进行近似的积分. 由(6-1)得到

$$\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)=\frac{1}{k_BT}\cdot\frac{1}{(e^{(E-E_F)/k_BT}+1)(e^{-(E-E_F)/(k_BT)}+1)} \tag{6-7}$$

这个函数的特点是它的值集中于 E_F 附近 k_BT 的范围内，并且是 $(E-E_F)$ 的偶函数，如图 6-4 所示. 同一图上也表示出 $f(E)$ 函数，$f(E)$ 的变化主要集中在 E_F 附近的区域. 因此 $\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)$ 只有在这个区域内才有显著的值. 所以 $\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)$ 具有类似于 δ 函数的特征，这表明(6-6)的积分贡献主要来自 $E\approx E_F$ 附近. 因此，我

们一方面可以把下限写成$-\infty$而不影响积分值

$$N=\int_{-\infty}^{\infty}Q(E)\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE \tag{6-8}$$

另一方面把$Q(E)$在E_F附近展开为级数

$$Q(E)=Q(E_F)+Q'(E_F)(E-E_F)+\frac{1}{2}Q''(E_F)(E-E_F)^2+\cdots \tag{6-9}$$

下面将看到，实际只需要考虑到二次项即可．把(6-9)代入(6-8)得到

$$N=Q(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE+Q'(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}(E-E_F)\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE+\frac{1}{2}Q''(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}(E-E_F)^2\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE+\cdots$$

上式第一项积分显然为$[f(-\infty)-f(\infty)]=1$，第二项由于$\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)$为$(E-E_F)$的偶函数而等于0，根据(6-6)，并引入积分变数

$$\xi=\frac{E-E_F}{k_BT}$$

结果得到

$$N=Q(E_F)+\frac{(k_BT)^2}{2}Q''(E_F)\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\xi^2d\xi}{(e^{\xi}+1)(e^{-\xi}+1)} \tag{6-10}$$

其中定积分

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\xi^2d\xi}{(e^{\xi}+1)(e^{-\xi}+1)}=\frac{\pi^2}{3}$$

因此

$$N=Q(E_F)+\frac{\pi^2}{6}Q''(E_F)(k_BT)^2 \tag{6-11}$$

令 $T\to 0$ K 得到

$$N=Q(E_F^0) \tag{6-12}$$

对于一般温度，可以把（6-8）右方第一项在 E_F^0 附近作为 $(E_F-E_F^0)$ 的级数展开．下面将看到，$(E_F-E_F^0)$ 为 T^2 项，因此，如果只考虑到 T^2 项

$$N=Q(E_F^0)+Q'(E_F^0)(E_F-E_F^0)+\frac{\pi^2}{6}Q''(E_F^0)(k_BT)^2 \tag{6-13}$$

其中，按同样近似我们还把(6-11)中 T^2 项的 $Q''(E_F)$ 中的 E_F 代以 E_F^0(这样做只影响 T^4 项)．应用(6-12)，可以把(6-13)写成

$$\begin{aligned} E_F &= E_F^0-\frac{\pi^2}{6}\left(\frac{Q''}{Q'}\right)_{E_F^0}(k_BT)^2 \\ &= E_F^0\left\{1-\frac{\pi^2}{6E_F^0}\left[\frac{d}{dE}\ln Q'(E)\right]_{E_F^0}(k_BT)^2\right\} \end{aligned} \tag{6-14}$$

根据 $Q(E)$ 的定义，$Q'(E)$ 实际上就是能态密度 $N(E)$，所以上式又可以写成：

$$E_F=E_F^0\left\{1-\frac{\pi^2}{6E_F^0}\left[\frac{d}{dE}\ln N(E)\right]_{E_F^0}(k_BT)^2\right\} \tag{6-15}$$

对于近自由电子的情况，$N(E)\propto E^{\frac{1}{2}}$，所以

$$E_F=E_F^0\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{E_F^0}\right)^2\right] \tag{6-16}$$

实际上，上面近似计算积分的方法相当于按 $(k_BT/E_F^0)^2$ 展开为级数，并保留到 $(k_BT/E_F^0)^2$ 项，所忽略的是 $\left(\frac{k_BT}{E_F^0}\right)^4$ 以上的高次项．前面指出，一般 E_F^0 为几个电子伏，在室温 $\left(\frac{k_BT}{E_F^0}\right)$ 仅仅是 1% 的数量级，所以二次项已经十分微小，E_F 和 E_F^0 十分接近．尽管如此，E_F 随温度的微小变化往往可以有重要的影响．下面可以看到，电子热容量的计算就必须考虑 E_F 随温度的变化．

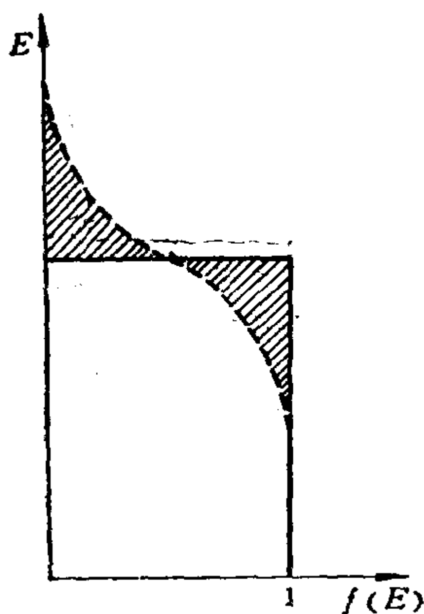


图 6-5 费米分布函数

不难定性地了解为什么 E_F 随温度变化．先设想 E_F 不随温度变化，保持等于 E_F^0．有限温度的 $f(E)$ 表示在 E_F^0 以下的几率将减少，E_F^0 以上的几率将增加，而且，E_F^0 上下的增加和减少对 E_F^0 是对称的，如图 6-5 中两个相似的斜线面积所表示．在这种情况下，例如对于近自由电子的情形，$N(E)$ 随 E 增加，在 E_F^0 以上的 $N(E)$ 比 E_F^0 以下稍大，这就意味着电子总数将有所增加．所以实际上 E_F 略为降低以补偿上述效果，而保持电子总数 N 不变．

三、电子热容量

根据电子的能量分布可以直接写出电子的总能量 U 为

$$U=\int_0^\infty Ef(E)N(E)dE \tag{6-17}$$

可以利用和上面完全相似的方法近似计算积分．为此，引入

$$R(E)=\int_0^E EN(E)dE \tag{6-18}$$

这个函数表示 E 以下量子态为电子填满时的总能量．对(6-17)分部积分，得到

$$U=\int R(E)\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE \tag{6-19}$$

(6-19)的积分形式上和(6-6)完全相似，只是 $R(E)$ 取代了 $Q(E)$，因此可以直接引用(6-13)的结果，把(6-19)写成(6-13)的形式，

$$U=R(E_F^0)+R'(E_F^0)(E_F-E_F^0)+\frac{\pi^2}{6}R''(E_F^0)(k_BT)^2 \tag{6-20}$$

(近似程度也和(6-13)相同即展开到 T^2 项).

把表示 E_F 随温度变化的(6-15)代入(6-20),就得到

$$U=R(E_F^0)+\frac{\pi^2}{6}R'(E_F^0)(k_BT)^2\left\{-\left[\frac{d}{dE}\ln N(E)\right]_{E_F^0}+\left[\frac{d}{dE}\ln R'(E)\right]_{E_F^0}\right\} \tag{6-21}$$

根据 $R(E)$ 的定义(6-18),有

$$R'(E)=EN(E) \tag{6-22}$$

代入(6-21),(6-21)可以简化为

$$U=R(E_F^0)+\frac{\pi^2}{6}N(E_F^0)(k_BT)^2 \tag{6-23}$$

根据 $R(E)$ 的定义,$R(E_F^0)$ 等于 0 K 时电子的总能量,则(6-23)的第二项

$$\frac{\pi^2}{6}N(E_F^0)(k_BT)^2 \tag{6-24}$$

表示热激发能. 从物理实质来看,这个结果表明在温度 T,只有 E_F^0 附近大致为 k_BT 的能量范围内的电子受到热激发,激发能≈k_BT. 这是容易理解的,因为热激发电子的数目可以写成 $N(E_F^0)k_BT$,每个电子获得能量 k_BT,总的激发能应基本上为 $N(E_F^0)(k_BT)^2$,这正是(6-24)的结果.

(6-24)对 T 求微商就得到电子热容量

$$C_V=\left[\frac{\pi^2}{3}N(E_F^0)(k_BT)\right]k_B \tag{6-25}$$

这个量子统计的结果和经典值 $3k_B/2$ 相比是十分微小的. 为了具体起见,以近自由电子为例,由第四章的能态密度函数公式

$$N(E)=4\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}E^{1/2}$$

很容易得到

$$N(E_F^0)=\frac{3}{2}\frac{N_0}{E_F^0}\quad (\text{近自由电子}) \tag{6-26}$$

则

$$C_V=N_0\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{k_BT}{E_F^0}\right)k_B \tag{6-27}$$

它和经典理论值的比值大致为$(k_BT)/E_F^0$. 可见，对一般温度讲，量子理论值比经典值小得多. 这样，电子热容量的矛盾就得到了解决. 在量子理论中，电子热容量很小的事实有很简单的解释. 大多数电子的能量原来远低于E_F^0,由于受泡利原理的限制基本上不能参与热激发，仅有在E_F^0附近k_BT范围内的电子对热容量才有贡献. 在一般温度下，晶格热容量比电子热容量大得多. 但是在低温范围，晶格热容量迅速下降，在低温的极限按T^3趋于0，电子热容量和T成正比，随温度下降比较缓慢，在液氦温度范围，两者的大小变成可以相比. 图 6-6 表示一个典型的金属低温热容量的实验结果. 图中虚线表明实验的热容量可以分解为

$$\left.\begin{aligned}&\text{电子热容量}=\gamma T\\&\text{晶格热容量}=bT^3\end{aligned}\right\} \tag{6-28}$$

和

两项之和. 通过这样的实验，可以具体测定电子热容量γT.

表 6-1 中给出一些典型的电子热容量的实验测定值. 表中所

表 6-1 若干金属的电子比热系数 r 的实验值 $mJ/mol\cdot k^2$

Li	Be											B	C	N
1.63	0.11													
Na	Mg											Al	Si	P
1.38	1.3											1.35		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn(γ)	Fe	Go	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
2.08	2.9	10.7	3.35	9.26	1.40	9.20	4.98	4.73	7.02	0.695	0.64	0.596		0.19
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn(白)	Sb
2.41	3.6	10.2	2.80	7.79	2.0	—	3.3	4.9	9.42	0.646	0.688	1.69	1.78	0.11
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg(α)	Tl	Pb	Bi
3.20	2.7	10.0	2.16	5.9	1.3	2.3	2.4	3.1	6.8	0.729	1.79	1.47	2.98	0.008

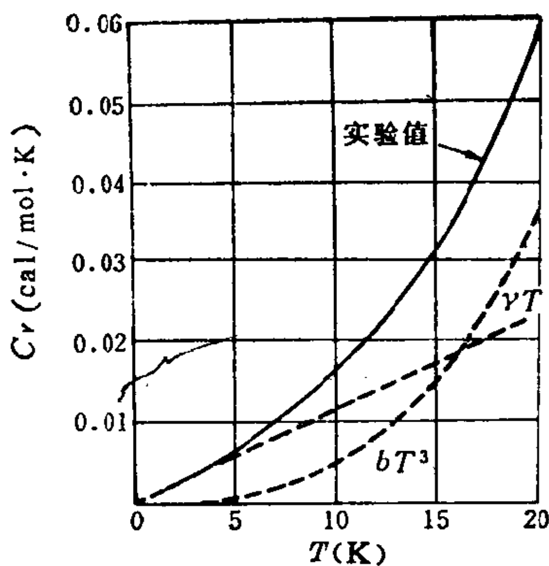


图 6-6 Fe 金属低温热容量

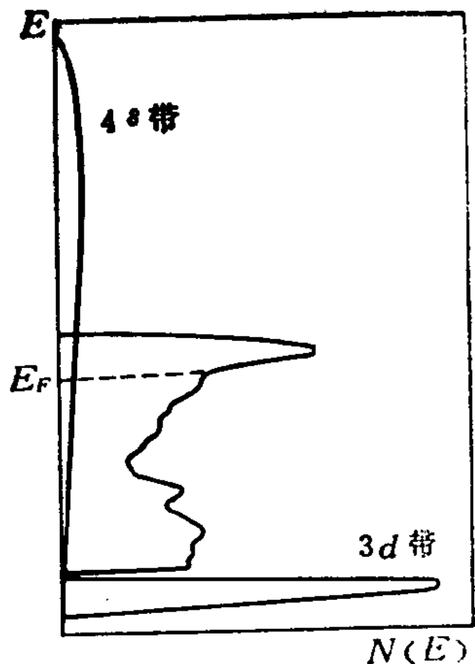


图 6-7 过渡金属能带

列是对于摩尔热容量中线性项 γT 的系数 γ.

很多金属的基本性质主要取决于能量在 E_F 附近的电子，从 $\boldsymbol{k}$ 空间看，也就是在费米等能面 $E=E_F$ 附近的电子，由于这个缘故，研究费米面附近状况有重要的意义. 根据以上的分析，电子的热容量正比于 $N(E_F^0)$，因此电子的热容量可以直接提供对费米面附近的能态密度的了解. 从这个角度看，上表中几个过渡元素 Mn、Fe、Co、Ni 具有较高的电子热容量，反映它们具有较大的能态密度，这实际上是过渡元素金属的一个基本特点. 过渡元素原子的特征是 d 壳层是不满的，从能带论看，在金属状态，将有未填满的 d 能带，由于原子的 d 态本来是比较靠内的轨道，形成晶体时相互重迭应较少，产生较窄的能带，再加上 d 轨道有 5 个. 形成重迭在一起的能带，这就使得 d 能带有特别大的能态密度. 图 6-7 是一个过渡元素的能带示意图，我们看到 s 能带和 d 能带很大程度上是重迭的，d 能带具有大得多的能态密度，过渡金属电子只部分

填满 d 能带，费米能级位于 d 能带中.

1975 年发现了一个化合物 $CeAl_3$，其低温电子比热系数 γ 达到 1620 mJ/mol·K 比已知材料的 γ 值大两个数量级. 从(6-25)式我们知道 $\gamma\infty N(E_F^0)$，按自由电子近似模型 $N(E_F^0)$ 与电子的质量成正比，所以大 γ 值意味着电子的有效质量大($m^*\sim100\ m_0$，m_0 是电子质量). 人们把 γ 值在 400 mJ/mol·K 以上的材料称为重费米子系统，目前发现的共有八个. 所有这些材料都含有 f 电子，具有 f 电子的原子间距大于 4 Å，因而可能有一个电子相互作用很小的、与 f 电子相对应的窄带.

§ 6-2 功函数和接触电势

功函数和接触电势是两个很熟悉的基本概念. 这一节我们在费米统计的基础上进一步说明在电子论中这两个概念的含义.

一、热电子发射和功函数

热电子发射现象的一个基本规律是发射电流随温度基本上按下列指数规律变化

$$e^{-\frac{W}{k_BT}} \tag{6-29}$$

W 称为功函数.

先回顾一下经典电子论对这个现象的解释. 如图 6-8 所示，经典电子论假设金属中的自由电子可以看作是处在一个恒定的势阱中的自由质点，势阱深度 χ 表示电子摆脱金属束缚必须作的功. 势阱中的电子服从经典统计，速度的统计分布为

$$dn=n_0\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}d\boldsymbol{v} \tag{6-30}$$

dn 是速度在 $\boldsymbol{v}$ 到 $\boldsymbol{v}+d\boldsymbol{v}$ 内的电子密度，$d\boldsymbol{v}=dv_xdv_ydv_z$，$n_0$ 为单位体积电子数. 热发射电流可以根据(6-30)按一般分子运动论方法计算. 如选 x 坐标沿垂直发射面的方向，则发射电流可以写成



图 6-8 金属电子势阱

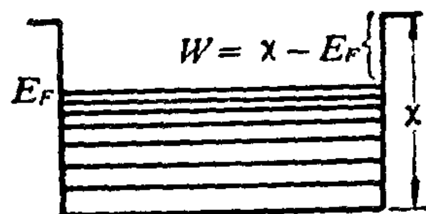


图 6-9 导带电子能量图

$$j=n_0\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\int_{-\infty}^{\infty}dv_y\int_{\frac{1}{2}mv^2>\chi}dv_x(-qv_x)e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}$$

(6-31)

对 v_x 积分限于沿 x 方向的动能 $>\chi$ 的电子. 因为只有这样的电子才能最后摆脱金属的束缚发射到体外. 完成(6-31)的积分得到

$$j=-n_0q\left(\frac{k_BT}{2\pi m}\right)^{1/2}e^{-\frac{\chi}{k_BT}} \tag{6-32}$$

从经典电子论导出的结果(6-32)成功地说明了发射电流随温度变化的指数规律,并且给予功函数 W 以明确的解释,是

$$W=\chi \tag{6-33}$$

也就是说,热电子发射的功函数直接给出势阱的深度 χ.

量子理论提供的基本图象与经典理论是相似的. 经典电子论中的电子相当于导带中的电子,图 6-9 表示导带中电子的情况,和经典图象对比,导带底与势阱相对应,χ 表示导带底的一个电子离开金属必须作的功.

同样可以按经典理论的办法, 根据电子的速度分布计算热发射电流. 为了便于直接对比,我们考虑最简单的情形

$$E(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2k^2}{2m} \tag{6-34}$$

对于这种情形,有

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})=\frac{1}{\hbar}\nabla_kE=\frac{\hbar\boldsymbol{k}}{m},\quad E(\boldsymbol{k})=\frac{1}{2}mv^2 \tag{6-35}$$

若考虑单位体积，则在$d\boldsymbol{k}=dk_x dk_y dk_z$内量子态数目 $2\,d\boldsymbol{k}/(2\pi)^3$ 根据(6-35)，把 $\boldsymbol{k}$ 转换成变量 $\boldsymbol{v}$ 就得到在 $d\boldsymbol{v}$ 内量子态的数目为

$$2\frac{d\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}=2\left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^3 d\boldsymbol{v} \tag{6-36}$$

再乘以费米分布函数 $f(E)$得到 $d\boldsymbol{v}$ 内统计平均电子数

$$dn=2\left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^3\frac{1}{e^{\left(\frac{1}{2}mv^2-E_F\right)/k_BT}+1}d\boldsymbol{v} \tag{6-37}$$

(6-37)是和经典的麦克斯韦分布相对应的量子统计的速度分布公式.

由于热发射电子的能量$\frac{1}{2}mv^2$必须高于 χ，$\left(\frac{1}{2}mv^2-E_F\right)$ 实际上将远远大于 k_BT，(6-37)中可以略去分母中的 1，写成

$$dn=2\left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^3 e^{\frac{E_F}{k_BT}}\, e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}d\boldsymbol{v} \tag{6-38}$$

根据(6-38)计算发射电流和经典理论的计算完全相似. 实际上，由于(6-38)和(6-30)的差别只在于前面因子的代换

$$n_0\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\longrightarrow 2\left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^3 e^{E_F/k_BT} \tag{6-39}$$

由(6-39)可以从经典的结果(6-32)直接写出量子理论的结果

$$j=-\frac{4\pi m(k_BT)^2q}{(2\pi\hbar)^3}e^{-(\chi-E_F)/k_BT} \tag{6-40}$$

量子统计的结果(6-40)同样给出发射电流指数式的温度依赖关系，但是，对功函数给出了不同于经典理论的解释：

$$W=\chi-E_F \tag{6-41}$$

二、不同金属中电子的平衡和接触电势

任意两个不同的导体 A和B相接触，或以导线相联结时，就会带电并产生不同的电势 V_A 和 V_B，称为接触电势. 图 6-10 示意地表示出这种情况. 在图 6-11 中画出 A、B 两金属的能量图，其

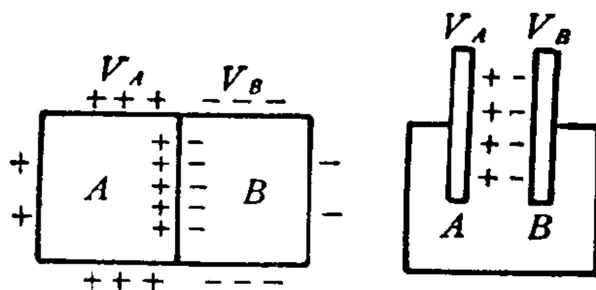


图 6-10 接触电势

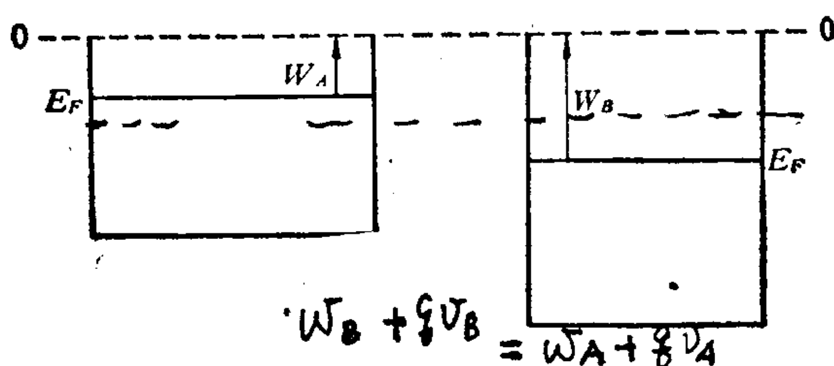


图 6-11 金属的能级图和功函数

中特别表示出它们的功函数 W_A 和 W_B 以及相应的费米能级．功函数 W_A 和 W_B 不同直接反映了两金属的费米能级的高低不同．由于费米能级代表着电子的化学势，当 A、B 通过直接接触或通过导线可以交换电子时，就会发生从化学势高到化学势低的电子流动．按图 6-11 的情形，电子将由 A 流到 B，使 A 表面带正电，B 表面带负电，从而使它们产生静电势

$$V_A>0,\qquad V_B<0 \tag{6-42}$$

在这种情况下，金属 A 和 B 中的电子将分别产生附加的静电势能

$$-qV_A<0\text{ 和 }-qV_B>0 \tag{6-43}$$

从能级图看，这表现为 A 的整个能级图下降 $-qV_A$，B 的能级图向上升 $-qV_B$，结果使 A 和 B 的费米能级相接近以致拉平，如图6-12所示．一旦达到图 6-12 的情况，两边的电子化学势变为相等，电子将不再流动，换一句话说两个系统达到平衡．这种平衡情况的

电势差 $V_A - V_B$ 就是 A，B 的接触电势差. 由图 6-12 直接得到接触电势差和功函数间的关系为

$$-qV_B - (-qV_A) = W_B - W_A$$

或

$$V_A - V_B = \frac{1}{q}(W_B - W_A) \tag{6-44}$$

(6-44)这个基本关系式很直接地表现出接触电势差产生的机构，两个导体依靠产生接触电势差补偿原来它们之间费米能级的差别，从而使电子达到统计平衡.

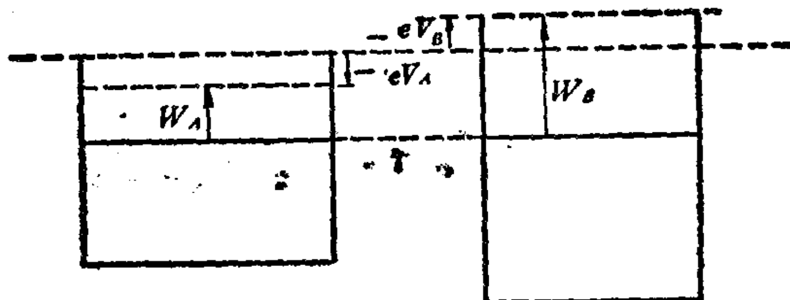


图 6-12 接触电势差和功函数

§ 6-3 分布函数和玻耳兹曼方程

我们首先讨论，用分布函数解决输运过程问题的一般方法，然后进一步具体讨论关于电子散射的微观理论.

以前讨论的费米分布函数是讲统计平衡状态，相当于经典统计中的麦氏分布. 例如，根据麦氏分布在 $\boldsymbol{v}$ 到 $\boldsymbol{v}+d\boldsymbol{v}$ 内的粒子数

$$dn = f_M(\boldsymbol{v}, T)d\boldsymbol{v} \tag{6-45}$$

其中，f_M 为麦氏速度分布函数. 这里，结合能带情况，我们以 $\boldsymbol{k}$ 标志运动状态，在 $d\boldsymbol{k}$ 内状态数目为 $2V\frac{d\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}$，用 $f_0[E(\boldsymbol{k}), T]$ 表示费米函数，那末在 $d\boldsymbol{k}$ 内电子数就等于

$$dn=f_0[E(\boldsymbol{k}),T]2Vd\boldsymbol{k}/(2\pi)^3$$

如果考虑单位体积内的电子数，则可以令 $V=1$，则

$$dn=f_0[E(\boldsymbol{k}),T]2\frac{d\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \tag{6-46}$$

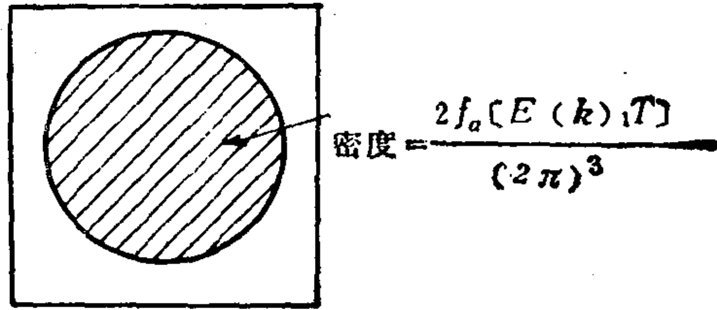


图 6-13 电子在$\boldsymbol{k}$空间的分布

这种分布可以形象地表示为在 $\boldsymbol{k}$ 空间的密度分布，如图6-13，平衡分布时的电流，显然等于0. 具体讲由于 $E(\boldsymbol{k})=E(-\boldsymbol{k})$，分布密度 $2f_0[E(\boldsymbol{k}),T]$对于$\boldsymbol{k}$，$-\boldsymbol{k}$是对称的，而它们的电流$-qv(\boldsymbol{k})$，$-qv(-\boldsymbol{k})$相反，因此恰好抵消.

在加上一个恒定外场 $\boldsymbol{E}$时，实际上，很快会形成一稳定电流密度 $\boldsymbol{j}$，服从欧姆定律

$$\boldsymbol{j}=\sigma\boldsymbol{E},(\sigma=\text{电导率}) \tag{6-47}$$

这稳定电流实际上反映，在恒定外场作用下，电子达到一个新的定态统计分布. 这种定态分布也可以用一个与平衡时相似的分布函数 $f(\boldsymbol{k})$来描述：单位体积内在 $d\boldsymbol{k}$中的电子数为

$$2f(\boldsymbol{k})d\boldsymbol{k}/(2\pi)^3$$

它们的速度可写成 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})$，因此，它们对电流密度贡献为

$$-2qf(\boldsymbol{k})\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})d\boldsymbol{k}/(2\pi)^3$$

积分可得到总的电流密度

$$\boldsymbol{j}=-2q\int f(\boldsymbol{k})\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})d\boldsymbol{k}/(2\pi)^3 \tag{6-48}$$

因此，一旦确定了分布函数 $f(\boldsymbol{k})$，就可以直接计算电流密度.

通过这种非平衡情况下的分布函数来研究输运过程的方法，就是分布函数方法.

为了对确定非平衡分布函数的主要因素有一个初步的了解，我们粗略地分析一下，存在电场时如何形成非平衡的分布. 我们知道，在简单的电子理论中，解释欧姆定律的主要物理基础是：

(i) 电子在电场 $\boldsymbol{E}$ 作用下加速；

(ii) 电子由于碰撞失去定向运动.

用分布函数方法分析问题，所依赖的物理基础也是一样的. 如能带论中所证明的，在 $\boldsymbol{E}$ 作用下，所有电子的状态变化服从

$$\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}=-\frac{q\boldsymbol{E}}{\hbar}$$

这说明，在电场作用下，整个分布将在 $\boldsymbol{k}$ 空间以上述速度移动，这样，原来对称的分布就将偏向一边，从而形成电流. 另一方面，电子碰撞的效果是使分布恢复平衡（在没有外场时，正是靠了碰撞，使系统保持平衡分布，就如同气体分子保持麦氏分布是碰撞的结果一样）. 在最简单的欧姆定律理论中，我们假定，电子有一定的碰撞自由时间 τ，而且，一旦遭受碰撞就完全丧失在电场中所获得的定向运动. 在考虑 $\boldsymbol{k}$ 空间分布时，也可以仿照这种粗略考虑，先人为地设想所有电子都在 τ 时间一齐遭受碰撞，结果使分布回到平衡状态. 按这样的假想，分布就将如图6-14所示，由1移至2，经碰撞又跳回1，这样周而复始，2偏离的距离就是 τ 时间内，分布所移动的距离 $\tau\left(-\frac{q\boldsymbol{E}}{\hbar}\right)$，当然，这样并没有形成稳定的分布. 实际上，电子的碰撞是在不同时刻不断发生的，就会达到稳定的分布. 但是，根据上述的设想，仍旧可以对定态分布偏离平衡的大致情况，甚至偏离的程度$\left[\tau\left(-\frac{q\boldsymbol{E}}{\hbar}\right)\right]$，得到一个初步的概念.

通过分布函数来研究输运过程，可以一般地概括成为一个关

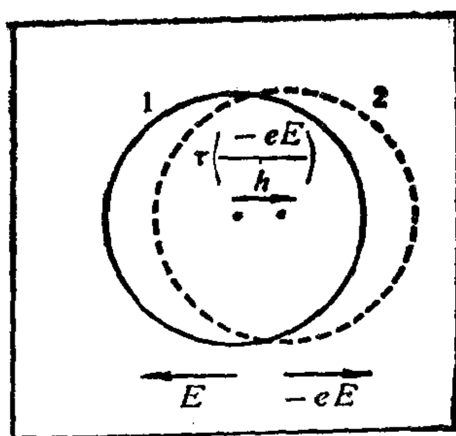


图 6-14 外场作用下的分布函数

于分布函数的微分方程——玻耳兹曼方程.

玻耳兹曼方程是从考察分布函数如何随时间变化而确立的. 分布函数的变化有两个来源：

(1) 由外界条件所引起的统计分布在 $\boldsymbol{k}$ 空间的"漂移"

例如，在存在恒定电场 $\boldsymbol{E}$，磁场 $\boldsymbol{B}$ 时，电子的状态将按下列规律变化，即

$$\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}=\frac{1}{\hbar}\left\{-q\boldsymbol{E}-q\left[\frac{1}{\hbar}\nabla_k E(\boldsymbol{k})\times\boldsymbol{B}\right]\right\} \qquad (4\text{-}49)$$

分布函数相应的变化，最方便是通过几何的方式来分析，把 $2f(\boldsymbol{k},t)$ 看成是 $\boldsymbol{k}$ 空间中流体的密度，$d\boldsymbol{k}/dt$ 便是流体各点的流速. 根据流体力学的连续性原理，就可以写出

$$\frac{\partial}{\partial t}2f(\boldsymbol{k},t)=-\nabla_k\cdot\left[2f(\boldsymbol{k},t)\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\right]$$

$$=-2\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\cdot\nabla_k f(\boldsymbol{k},t)-2f(\boldsymbol{k},t)\nabla_k\cdot\left(\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\right)$$

代入 $d\boldsymbol{k}/dt$ 的具体表达式(6-49)，就看到第二项为0，即

$$\nabla_k\cdot\left\{-q\boldsymbol{E}-q\left[\frac{1}{\hbar}\nabla_k E(\boldsymbol{k})\times\boldsymbol{B}\right.\right\}$$

$$=-\frac{q}{\hbar}\left\{[\nabla_k\times\nabla_k E(\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{B}\right\}=0$$

因此，由电磁场引起的变化为

$$\frac{\partial f(\boldsymbol{k},t)}{\partial t}=-\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\cdot\nabla_k f(\boldsymbol{k},t) \tag{6-50}$$

这一结果的涵义极简单，为了得到在$\boldsymbol{k}$点 f 经过 δt 发生的变化，只需要注意，在$(t+\delta t)$到达$\boldsymbol{k}$的粒子，在 t 时刻尚在 $\boldsymbol{k}-\left(\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\right)\delta t$，因此，可以由对比同一时刻 t，在 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}-\left(\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\right)\delta t$的 f 值得到 δt；

$$\begin{aligned}\delta f&=f\left(\boldsymbol{k}-\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\delta t,t\right)-f(\boldsymbol{k},t)\\&=-\left[\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\cdot\nabla_k f(\boldsymbol{k},t)\right]\delta t\end{aligned}$$

这个结果显然和(6-50)相同．由于 f 的变化完全是 f 由一点“漂移”到另一点的结果，因此，上述变化常称为漂移项．

在更为广泛的问题中，例如，在有温度梯度存在时分布函数将与地点有关．因此，分布函数应写为 $f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t)$．问题仍旧可以用几何方法分析，但是，必须采用由 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{r}$ 组成的相空间，流速除去沿 $\boldsymbol{k}$ 坐标的 $d\boldsymbol{k}/dt$ 的分量以外，还有沿 $\boldsymbol{r}$ 坐标的$d\boldsymbol{r}/dt=\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})$分量．这样可以得到形式上和上述类似的漂移项：

$$\frac{\partial f}{\partial t}=-\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})\cdot\nabla_r f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t)-\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\cdot\nabla_k f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t) \tag{6-51}$$

(2) 碰撞项

由于晶格原子的振动，或者是杂质的存在等具体原因，电子不断地发生从一个状态 $\boldsymbol{k}$ 到另一个状态 $\boldsymbol{k}'$的跃进，这种运动状态的突变和分子运动论中一个分子遭受碰撞由速度 $\boldsymbol{v}$ 变为另一速度 $\boldsymbol{v}'$的情况完全相似．电子态的这种变化常称为散射．一般可以用一个跃迁几率函数

$$\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$$

来描述单位时间由状态 $\boldsymbol{k}\longrightarrow\boldsymbol{k}'$ 的几率. 需要指出，将只考虑自旋不变的跃迁. 因此 $\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$ 表示由一个状态跃迁到另一个和它自旋相同的态的几率. 这种频繁的跃迁显然将引起分布函数的改变. 具体考虑在 $d\boldsymbol{k}$ 内的粒子数为

$$2f(\boldsymbol{k},t)d\boldsymbol{k}/(2\pi)^3$$

一方面这些粒子将由于向所有其它状态 $\boldsymbol{k}'$ 跃迁而减少，在 δt 时间内跃迁到 $d\boldsymbol{k}'$ 所包含的状态中的数目为

$$2f(\boldsymbol{k},t)\frac{d\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')\frac{d\boldsymbol{k}'}{(2\pi)^3}[1-f(\boldsymbol{k}',t)]\delta t$$

其中 $\frac{d\boldsymbol{k}'}{(2\pi)^3}$ 表示在 $d\boldsymbol{k}'$ 内具有一定自旋的状态数目(注意 $V=1$，而且自旋只能是一种，或正、或反，因此，$2Vd\boldsymbol{k}'/(2\pi)^3$ 现在写成 $\frac{d\boldsymbol{k}'}{(2\pi)^3}$)；$[1-f(\boldsymbol{k}',t)]$ 表示 $\boldsymbol{k}'$ 状态未被占据的几率，显然只有这些状态是空的时候，才能容许 $d\boldsymbol{k}$ 内的粒子跃迁进来. 把上式对所有状态 $\boldsymbol{k}'$ 积分，就得到由于跃迁而失去粒子的总数为

$$\int_{\boldsymbol{k}'}f(\boldsymbol{k},t)[1-f(\boldsymbol{k}',t)]\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')\frac{d\boldsymbol{k}'}{(2\pi)^3}\left(2\frac{d\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\delta t\right)$$

另一方面，还由于从所有其它状态跃迁到 $d\boldsymbol{k}$ 中来的粒子，使 $d\boldsymbol{k}$ 内粒子数增加. 这一部分的表达式显然可以通过把前式中积分内函数的 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}'$ 对调直接写出来：

$$\int_{\boldsymbol{k}'}f(\boldsymbol{k}',t)[1-f(\boldsymbol{k},t)]\Theta(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})\frac{d\boldsymbol{k}'}{(2\pi)^3}\left(2\frac{d\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\delta t\right)$$

以上两项之差就是在 δt 时间内，$d\boldsymbol{k}$ 内粒子数 $2f(\boldsymbol{k},t)\frac{d\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}$ 的变化，因此得到

$$2\delta f(\boldsymbol{k},t)\frac{d\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}=(b-a)\left(2\frac{d\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\delta t\right)$$

其中，δf 为由于散射引起 f 的变化，另外引入

$$\left.\begin{aligned} b &= \int f(\boldsymbol{k}',t)[1-f(\boldsymbol{k},t)]\Theta(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})d\boldsymbol{k}'/(2\pi)^3 \\ a &= \int f(\boldsymbol{k},t)[1-f(\boldsymbol{k}',t)]\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')d\boldsymbol{k}'/(2\pi)^3 \end{aligned}\right\} \tag{6-52}$$

写成由碰撞引起 f 的变化率，则有

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{碰撞} = b - a \tag{6-53}$$

把漂移项和碰撞项都考虑在内，就得到玻耳兹曼方程的一般表达式

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\boldsymbol{v}_k\cdot\nabla_r f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t) - \left(\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\right)\cdot\nabla_k f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t) + b - a \tag{6-54}$$

对于定态问题，例如，恒定的电磁场或温度梯度下的输运过程，$f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r},t)$不依赖于时间 t，由$\frac{\partial f}{\partial t}=0$，就得到定态的玻耳兹曼方程

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})\cdot\nabla_r f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) + \left(\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}\right)\cdot\nabla_k f(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}) = b - a \tag{6-55}$$

下面我们将具体讨论定态的导电问题（例如，我们具体考虑一根均匀导线内的情形）．f 将与位置 $\boldsymbol{r}$ 无关，同时

$$\frac{d\boldsymbol{k}}{dt} = -\frac{q\boldsymbol{E}}{\hbar}.$$

这样，玻耳兹曼方程简化为

$$-\frac{q}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_k f(\boldsymbol{k}) = b - a \tag{6-56}$$

§ 6-4　弛豫时间近似和电导率公式

碰撞项$(b-a)$的积分内包含着未知的分布函数，因此，玻耳兹曼方程是一个积分-微分方程式，在一般情况下，不能得到简单的解析形式的解．在实际中，一般都采用近似方法．一个广泛引

用的近似方法便是假定碰撞项可以写成下列形式

$$b-a=-\frac{f-f_0}{\tau(\boldsymbol{k})} \tag{6-57}$$

其中 f_0 指平衡时的费米函数，τ 是引入的一个参量，称为弛豫时间，为 $\boldsymbol{k}$ 的函数。这个假定的一般根据是考虑到碰撞促使系统趋向平衡态这一基本特点. 如果，状态原来是不平衡的

$$f=f_0+(\Delta f)_0,$$

$(\Delta f)_0$ 表示对平衡的偏离，当只有碰撞作用的时候，$(\Delta f)_0$ 应很快地消失. 上面关于碰撞项的假定实际上便是说，碰撞促使对平衡的偏离指数地消失，因为，只有碰撞作用时，

$$\frac{\partial f}{\partial t}=-\frac{f-f_0}{\tau}$$

对 t 积分得到(注意 $t=0$ 时，$\Delta f=f-f_0=(\Delta f)_0$)的解是

$$\Delta f=f-f_0=(\Delta f)_0 e^{-t/\tau}$$

我们看到，弛豫时间 τ 大致量度了恢复平衡所用的时间.

引入弛豫时间来描述碰撞项后，玻耳兹曼方程变为

$$-\frac{q}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_k f(\boldsymbol{k})=-\frac{f-f_0}{\tau} \tag{6-58}$$

这个方程的解，即为电场 $\boldsymbol{E}$ 存在时定态的分布函数 f，显然将是 $\boldsymbol{E}(E_x,E_y,E_z)$ 的函数，我们可以把 f 按 $\boldsymbol{E}$ 的幂级数展开

$$f=f_0+f_1+f_2+\cdots \tag{6-59}$$

$f_1, f_2, \cdots$ 分别代表包含 $\boldsymbol{E}$ 的一次幂，二次幂，……项. 我们注意 0 级项，实际上表示 $\boldsymbol{E}=0$ 时 f 的值，因此就等于平衡情况下的费米分布函数 f_0. 把(6-59) 代入(6-58)得到

$$-\frac{q}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_k f_0-\frac{q}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_k f_1+\cdots=-\frac{f_1}{\tau}-\frac{f_2}{\tau}+\cdots$$

考虑到等式两边 E 的同次幂的项应该相等，就得到下列决定 f_1,

$f_2 \cdots$的方程

$$\left.\begin{aligned} \frac{f_1}{\tau} &= \frac{q}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_k f_0 \\ \frac{f_2}{\tau} &= \frac{q}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_k f_1 \end{aligned}\right\} \tag{6-60}$$

从 $\boldsymbol{E}$的一次幂方程得

$$f_1 = \frac{q\tau}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_k f_0 \tag{6-61}$$

由于 f_0 只是 $E(\boldsymbol{k})$的函数，上式又可以写成.

$$\begin{aligned} f_1 &= \frac{q\tau}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_k E(\boldsymbol{k})\left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \\ &= q\tau\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})\left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) \end{aligned} \tag{6-62}$$

其中我们引用了能带中基本关系式$\frac{1}{\hbar}\nabla_k E(\boldsymbol{k}) = \boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})$.

我们知道，在一般电导问题中，电流与电场成正比，服从欧姆定律，从一般理论的观点，这相当于弱场的情况，此时分布函数也只需要考虑到E的一次幂，即

$$f = f_0 + f_1$$

如前面指出，电流密度可以直接由分布函数得到

$$\begin{aligned} \boldsymbol{j} &= -q\int 2f\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})d\boldsymbol{k}/(2\pi)^3 \\ &= -q\int 2f_0\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})d\boldsymbol{k}/(2\pi)^3 - q\int 2f_1\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})d\boldsymbol{k}/(2\pi)^3 \end{aligned}$$

第一项相当于平衡分布的电流，因此等于 0，将(6-62)所求得的 f_1代入上式得

$$\boldsymbol{j} = -2q^2\int \tau\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})[\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{E}]\frac{\partial f_0}{\partial E}d\boldsymbol{k}/(2\pi)^3 \tag{6-63}$$

这样，就得到了欧姆定律的一般公式．把上式用分量表示，则

$$j_\alpha = \sum_\beta \sigma_{\alpha\beta} E_\beta \tag{6-64}$$

其中

$$\sigma_{\alpha\beta} = -2q^2 \int \tau(\boldsymbol{k}) v_\alpha(\boldsymbol{k}) v_\beta(\boldsymbol{k}) \left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) d\boldsymbol{k}/(2\pi)^3 \tag{6-65}$$

是电导率二阶张量的分量．

值得指出，根据前面对费米函数的讨论，上式中出现的 $\partial f_0/\partial E$ 表明，积分的贡献主要来自 $E=E_F$ 附近．换一句话说，电导率主要决定于费米面 $E=E_F$ 附近的情况．

现在特别讨论一下各向同性的情形，并且假设导带电子基本上可以用单一有效质量 m^* 描述，

$$E(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \tag{6-66}$$

由(6-60)得到

$$v_\alpha = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial k_\alpha} E(k) = \frac{\hbar k_\alpha}{m^*}$$

同时，各向同性的情况意味着，$\tau(\boldsymbol{k})$ 与 $\boldsymbol{k}$ 的方向无关，因此，在

$$\sigma_{\alpha\beta} = -2q^2 \int \left(\frac{\hbar}{m^*}\right)^2 k_\alpha k_\beta \tau(k) \left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) d\boldsymbol{k}/(2\pi)^3$$

的积分中，除去 k_α, k_β 以外，其余的因子都是球对称的，只要 $\alpha \neq \beta$，积分内函数是奇函数，所以积分后

$$\sigma_{\alpha\beta} = 0, \qquad (\alpha \neq \beta)$$

同样，由于对称，$\sigma_{11}=\sigma_{22}=\sigma_{33}$，因此张量相当于一个标量 σ_0

$$\sigma_0 = \sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = \frac{1}{3}(\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33})$$

$$= -\frac{2q^2}{3} \int \frac{\hbar^2}{m^{*2}} (k_1^2 + k_2^2 + k_3^2) \tau(k) \left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) d\boldsymbol{k}/(2\pi)^3$$

$$=\frac{2q^2}{3}\int\frac{\hbar^2k^2}{m^{*2}}\tau(k)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)d\boldsymbol{k}/(2\pi)^3$$

由于被积函数与 k 方向无关，采用极坐标对θ,φ积分，则得

$$\sigma_0=\frac{8\pi q^2}{3}\int\frac{\hbar^2k^4}{m^{*2}}\tau(k)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)dk/(2\pi)^3$$

$$=\frac{q^2}{3\pi^2m^*}\int[k^3\tau(k)]\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)dE,$$

其中积分变量根据(6-66)改用能量 E. 以前关于包含 $-\partial f_0/\partial E$ 的积分的讨论，如果忽略$(k_BT/E_F^0)^2$以及高次项，积分的结果就等于取积分内方括号中函数在 E_F^0 处的值

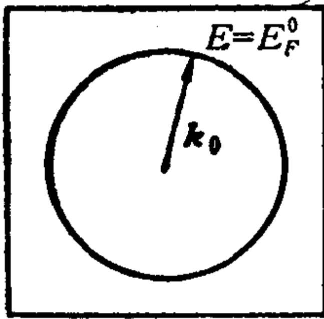


图 6-15 球形等能面

$$\sigma=\frac{q^2}{m^*}\frac{k_0^3}{3\pi^2}\tau(k_0)\qquad(6\text{-}67)$$

其中 k_0 表示 $E=E_F^0$时的 k 值

$$E_F^0=\frac{\hbar^2k_0^2}{2m^*}$$

k_0 当然也就是在 k 空间球形等能面 $E=E_F^0$ 的半径，见图 6-15 由于等能面内包含的状态数

$$2V\times(\text{等能面内体积})/(2\pi)^3=2V\left(\frac{k_0^3}{6\pi^2}\right)$$

应等于电子数N，因此得

$$\frac{k_0^3}{3\pi^2}=\frac{N}{V}$$

等于金属中的电子密度 n. 由此，(6-67)可以最后写成

$$\sigma_0=\frac{nq^2\tau(E_F)}{m^*}\qquad(6\text{-}68)$$

这个结果和最简单的经典电子论的结果相似，其中弛豫时间 代替了经典电子论中的自由碰撞时间，有效质量代替了电子 质 量m.

§ 6-5 各向同性弹性散射和弛豫时间

上节引入的弛豫时间 $\tau(\boldsymbol{k})$具有复杂的性质，弛豫时间方法的

根据如何以及 τ 本身的大小由什么决定，都很不明显．在这种情况下，考虑一个可以具体导出弛豫时间的特例是很有意义的．晶格完全各向同性而且电子散射（碰撞跃迁）是弹性的情况，正是这样一个特例．

首先，它的能带情况是各向同性的，这就是说，$E(\boldsymbol{k})$与 $\boldsymbol{k}$ 的方向无关，只是 k 的函数，$\boldsymbol{k}$空间的等能面是一些围绕原点的同心球面．

其次，散射是弹性的，$\boldsymbol{k}$ 只跃迁到相同能量的 $\boldsymbol{k}'$ 状态，可以表示如下：

$$\text{如果 } E(\boldsymbol{k})\neq E(\boldsymbol{k}'),\quad \text{则}\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')=0 \tag{6-69}$$

另外，由于散射是由晶体引起的，各向同性的要求还意味着，$\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$不应依赖于 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}'$ 各自在晶体中的方向，最多只能依赖于它们之间的夹角．

概括地说，跃迁只能发生在同一球形等能面上两点 $\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'$ 之间，而且几率的大小只与两个矢径的夹角有关．从这里也可以看出

$$\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')=\Theta(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}) \tag{6-70}$$

（实际上这个关系对一切弹性散射的跃迁都成立，与各向同性没有直接关系，从量子力学看，这是由于两个态间的跃迁矩阵元的平方值是对称的，另一方面它体现了统计物理中的细致平衡原理）．

现在具体考虑玻耳兹曼方程

$$-\frac{q}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_{\boldsymbol{k}}f(\boldsymbol{k})=b-a \tag{6-71}$$

其中，碰撞项具体写出来为

$$b-a=\int\{f(\boldsymbol{k}')[1-f(\boldsymbol{k})]\Theta(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})-f(\boldsymbol{k})[1-$$

$$f(\boldsymbol{k}')]\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')\}d\boldsymbol{k}'/(2\pi)^3=\int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')[f(\boldsymbol{k}')-$$

$$f(k)]dk'/(2\pi)^3 \tag{6-72}$$

由于 Θ 的对称性，积分中 f 的交乘项互相消掉. 仍旧采取按 E 展开的方法，令

$$f=f_0+f_1+\cdots$$

f_0 代入(6-71)，右方碰撞项显然为 0，而 f_0 代入左方，f_1 代入右方得到一级方程

$$-\frac{q}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_k f_0(\boldsymbol{k})=\int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')[f_1(\boldsymbol{k}')-f_1(\boldsymbol{k})]d\boldsymbol{k}'/(2\pi)^3$$

由于 f_0 只是 $E(\boldsymbol{k})$ 的函数，左端可以写成

$$\begin{aligned}&\frac{q}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_k E(\boldsymbol{k})\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\\&=\frac{q}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{k}\,\frac{1}{k}\left(\frac{dE}{dk}\right)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\end{aligned}$$

其中我们考虑了 $E(\boldsymbol{k})$ 只是 k 的函数. 选 x 坐标沿 E 的方向，方程可以写成

$$\frac{qE}{\hbar}k_x\frac{1}{k}\left(\frac{dE}{dk}\right)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)=\int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')[f_1(\boldsymbol{k}')-f_1(\boldsymbol{k})]d\boldsymbol{k}'/(2\pi)^3 \tag{6-73}$$

我们注意左端的形式说明，碰撞项的积分结果，必须具有 k_x 乘上一个只依赖于 $\boldsymbol{k}$ 的函数的特殊形式. 我们将直接验证，如果 f_1 取这样形式的试用解

$$f_1(\boldsymbol{k})=k_x\varphi(E) \tag{6-74}$$

其中 φ 为 E 的函数，就恰好能满足这一要求[E 是 $\boldsymbol{k}$ 的函数，因此，$\varphi(E)$ 实际是一个 $\boldsymbol{k}$ 的函数].

把试用解(6-74)代入碰撞项得到

$$\int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')[f_1(\boldsymbol{k}')-f_1(\boldsymbol{k})]d\boldsymbol{k}'/(2\pi)^3$$

$$=\int\Theta(k,k')[\varphi(E')k_x'-\varphi(E)k_x]d\boldsymbol{k}'/(2\pi)^3$$

[此处 E' 表示 $E(k')$]，如果 $E' \neq E$，$\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')=0$，因此可以在积分中，以 $\varphi(E)$ 代替 $\varphi(E')$ 而不影响结果. 又由于 $\varphi(E)$ 与 $\boldsymbol{k}'$ 无关可以提到积分之外，这样就得到

$$\varphi(E)\left[\int \Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})d\boldsymbol{k}'\right]_x$$

在这式子里我们首先考虑矢量的积分，然后取它的 x 分量，这显然不会影响结果。由于 $\boldsymbol{k}' \neq \boldsymbol{k}$ 时，$\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$ 将为 0，上面对 $\boldsymbol{k}'$ 的积分有贡献的实际上完全来自与 $\boldsymbol{k}$ 同一等能球面上的各点. 假若，我们采用以 $\boldsymbol{k}$ 为极轴的极坐标，令 η 表示夹角，如图 6-16 并且把 $(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})$ 分解为垂直和平行 $\boldsymbol{k}$ 的分量

$$\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}=(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})_{\perp}+(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})_{\parallel}.$$

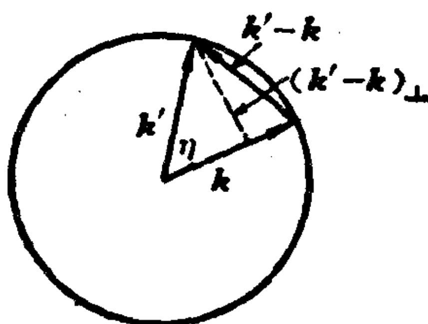


图 6-16

如果环绕极轴积分，由于 $\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$ 不变，因它只依赖于 η，垂直分量显然将抵消，这就说明，积分中的 $(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})$ 可以只保留平行分量. 而从图中看出，平行分量数值为 $(k-k\cos\eta)$，方向与 $\boldsymbol{k}$ 相反，因此可以写成

$$(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})_{\parallel}=-\boldsymbol{k}(1-\cos\eta)$$

积分中的 $(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})$ 用这个平行分量代替，碰撞项可以最后写成

$$\int \Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')[f_1(\boldsymbol{k}')-f_1(\boldsymbol{k})]d\boldsymbol{k}'/(2\pi)^3$$

$$= -\varphi(E)\left[\ \boldsymbol{k}\int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')(1-\cos\eta)d\boldsymbol{k}'/(2\pi)^3\right]_x$$

$$= -k_x\varphi(E)\int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')(1-\cos\eta)d\boldsymbol{k}'/(2\pi)^3 \tag{6-75}$$

首先，这个结果说明所选试用解

$$f_1(\boldsymbol{k}) = k_x\varphi(E)$$

满足了前面所指出的要求．因为(6-75)中的积分形式上虽是 $\boldsymbol{k}$ 的函数，但是，由于 $\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')$ 实际上只依赖于 $\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'$ 的夹角 η，与它们各自的方向无关，因此，在对 $\boldsymbol{k}'$ 各方向积分以后，就不再依赖于 $\boldsymbol{k}$ 的方向，而只是 k 的函数．这样整个碰撞项便成为 k_x 乘上一个 k 的函数．

另一方面，(6-75)中实际上已直接给了弛豫时间．我们注意，由于积分前的函数

$k_x\varphi(E) = f_1 = (f-f_0)$，(在一级近似下，$f = f_0 + f_1$)，

所以，上述结果表明碰撞项可以写成

$$\int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')[f_1(\boldsymbol{k}')-f_1(\boldsymbol{k})]d\boldsymbol{k}'/(2\pi)^3 = -\frac{f-f_0}{\tau(k)} \tag{6-76}$$

其中

$$\frac{1}{\tau(\boldsymbol{k})} = \int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')(1-\cos\eta)d\boldsymbol{k}'/(2\pi)^3 \tag{6-77}$$

这样不仅论证了弛豫时间方法的基本假定，而且具体得到了 $\tau(k)$ 的表达式(6-77)．而引入弛豫时间(6-77)后，一级方程(6-73)成为

$$\frac{qE}{\hbar}k_x\left(\frac{1}{k}\frac{dE}{dk}\right)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) = \frac{-k_x\varphi(E)}{\tau(k)} = -\frac{f_1}{\tau(k)}$$

得到

$$f_1 = -\frac{q\tau(k)E}{\hbar}\frac{k_x}{k}\left(\frac{dE}{dk}\right)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)$$

这个解显然和上节所讨论的一般情况相一致，因此没有必要再进一步讨论.

对 $\tau(\boldsymbol{k})$ 的表达式再作一点补充说明. 我们注意，如果在

$$\frac{1}{\tau(\boldsymbol{k})}=\int\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')(1-\cos\eta)d\boldsymbol{k}'/(2\pi)^3$$

中忽略掉 $(1-\cos\eta)$ 因子，积分将表示在 $\boldsymbol{k}$ 状态的电子被散射的总的几率，因而，上式表示弛豫时间就是电子的自由碰撞时间. $(1-\cos\eta)$ 因子的作用可以这样分析：如果散射是小角度的，即 $\boldsymbol{k}'$ 和 $\boldsymbol{k}$ 很接近，η 很小，$(1-\cos\eta)$ 很小. 因此在积分中贡献也就很小；相反地，如果散射角很大，例如 $\eta\approx\pi$，即 $\boldsymbol{k}$ 在散射中几乎反向，这时 $(1-\cos\eta)$ 值最大，因此，这样的散射在积分中贡献也很大. $(1-\cos\eta)$ 因子实际上反映了各种不同的散射对电阻的贡献不同，小角度散射影响小，大角度散射影响大. 这一点，从最简单的电子论也是可以理解的，例如：电子遭受碰撞后，如果运动方向只有很小的改变，那末，它的定向运动可以说在碰撞中并未完全失掉，而是在很大程度上被保留了，这样的碰撞显然对电阻的影响应该是很小的.

§6-6 晶格散射和电导

前面指出，电子的碰撞（或散射）是一切输运过程的一个根本环节. 在弛豫时间的方法中，以弛豫时间 τ 概括了电子碰撞对统计分布的影响. 在前节的重要特例中，又导出了弛豫时间和散射几率之间的具体关系式，如果我们能够了解散射的机构并计算出散射的几率，就可以计算 τ 和电导率.

前面也指出，电子散射机构是在经典理论中未能解决的问题，能带论提供了解决这个问题的前提. 在理想的完全规则排列的原子的周期场中，电子将处于确定的 $\boldsymbol{k}$ 状态，不会发生跃迁，因此，也就没有电阻可言. 但是实际上原子并不静止地停留在格点上，

由于不断地热振动，原子经常偏离格点，原子偏离格点的影响，可以看做是对周期场的微扰，从而引起电子的跃迁，这种散射机构常称为晶格散射.

首先具体考察在 $\boldsymbol{R}_n$ 格点上的原子，位移为 $\boldsymbol{\mu}_n$ 时将引起怎样的微扰. 令 $V(\boldsymbol{r})$ 表示一个原子的势场，那么处于格点 $\boldsymbol{R}_n$ 上的原子的场为

$$V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$$

当它位移为 $\boldsymbol{\mu}_n$ 时，我们将假设势场本身并未改变，只是随原子位移了 $\boldsymbol{\mu}_n$，则势场应写为

$$V[\boldsymbol{r}-(\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{\mu}_n)]$$

两者相减得到原子位移所引起的势场变化

$$\begin{aligned}\delta V_n &= V[\boldsymbol{r}-(\boldsymbol{R}_n+\boldsymbol{\mu}_n)]-V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)\\ &\approx -\boldsymbol{\mu}_n\cdot\nabla V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)\end{aligned} \tag{6-78}$$

其中，把 V 在 $(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$ 点附近按 $\boldsymbol{\mu}_n$ 作级数展开，并保留到一级项。

在晶格振动一章中曾指出，原子的热振动采取格波的形式. 我们将具体考虑简单格子的情况，这种情况下只有声学波. 并以弹性波近似代替声学波. 原子的位移 $\boldsymbol{\mu}_n$ 用如下形式表示，

$$\boldsymbol{\mu}_n = A\boldsymbol{e}\cos(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n-\omega t). \tag{6-79}$$

式中 $\boldsymbol{e}$ 表示振动方向上的单位矢量，A 为振幅. 在各向同性的介质中，波或为横波，或为纵波，即

$$\boldsymbol{e}\perp\boldsymbol{q}\text{（横波）}$$

或

$$\boldsymbol{e}\parallel\boldsymbol{q}\text{（纵波）}$$

另外，弹性波具有恒定的速度：

$$\omega = c\cdot q$$

c 是常数，对横波和纵波波速各有不同的值：

$$c=c_t\quad\text{（横波）}$$

$$c=c_l\quad\text{（纵波）}$$

根据(6-78)和(6-79)立刻可以写出由一个格波引起的整个晶格中

的势场变化

$$
\begin{aligned}
\Delta H &= \sum_n \delta V_n \approx \sum_n -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \nabla V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n) \\
&= -A\sum_n \cos(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n - \omega t)\boldsymbol{e}\cdot\nabla V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n) \\
&= -\frac{1}{2}Ae^{-i\omega t}\sum_n e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}\boldsymbol{e}\cdot\nabla V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n) \\
&\quad + -\frac{1}{2}Ae^{i\omega t}\sum_n e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}\boldsymbol{e}\cdot\nabla V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)
\end{aligned}
\tag{6-80}
$$

ΔH 可以看作是一个微扰．根据量子力学微扰理论的结果，这样一个随时间变化的微扰，将引起本征态之间的跃迁．根据(6-80)，从 $\boldsymbol{k}$ 到 $\boldsymbol{k}'$ 的跃迁几率可写成

$$
\begin{aligned}
\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}') = \frac{2\pi^2}{\hbar}\Big\{ & \Big|\Big\langle \boldsymbol{k}'\Big| -\frac{A}{2}\sum e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}\boldsymbol{e}\cdot\nabla V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n) \\
& \Big|\boldsymbol{k}\Big\rangle\Big|^2\delta[E(\boldsymbol{k}')-E(\boldsymbol{k})-\hbar\omega] + \Big|\Big\langle\boldsymbol{k}'\Big| - \\
& \frac{A}{2}\sum e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}\boldsymbol{e}\cdot\nabla V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)\Big|\boldsymbol{k}\Big\rangle\Big|^2\delta[E(\boldsymbol{k}')-E(\boldsymbol{k})+\hbar\omega]
\end{aligned}
\tag{6-81}
$$

式中 δ-函数说明，电子能量在跃进中是不守恒的，或者说，电子被格波的散射不是完全弹性的，即

$$
\left.\begin{aligned}
E(\boldsymbol{k}') &= E(\boldsymbol{k}) + \hbar\omega \quad (\text{吸收声子}) \\
\text{或} \quad E(\boldsymbol{k}') &= E(\boldsymbol{k}) - \hbar\omega \quad (\text{发射声子})
\end{aligned}\right\}
\tag{6-82}
$$

电子能量的增减显然来自晶格振动，而 $\hbar\omega$ 正是格波振动能量的量子(声子)．因此说晶格的散射总是伴随声子的吸收或发射．

但是，应当指出，声子的能量是极小的，例如，按德拜理论，最高声子能量就等于 $k\Theta_D$；对于德拜温度 $\Theta_D = 200$ K，只有 1/100 电子伏的数量级，仅仅是费米面上电子能量的千分之几，因此，散射接近完全弹性．

现在具体考虑决定吸收和发射几率的矩阵元

$$
\frac{A}{2}\langle \boldsymbol{k}' | \sum e^{\pm i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n}\boldsymbol{e}\cdot\nabla V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)|\boldsymbol{k}\rangle
$$

$$=\frac{A}{2}\frac{1}{N}\sum e^{\pm iq\cdot R_n}\int e^{-i(k'-k)\cdot r}\mu_{k'}^{*}(\boldsymbol{r})\ \mu_k(\boldsymbol{r})\boldsymbol{e}\cdot\nabla V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)d\boldsymbol{r}$$

其中，把归一化的函数写成

$$\psi_k(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}e^{ik\cdot r}\mu_k(\boldsymbol{r})$$

N 为我们所考虑的有限晶格的原胞数，这样归一化使 $|u_k(\boldsymbol{r})|^2$ 平均值为 $1/v_0$，v_0 为原胞体积．我们在各积分中，引入新积分变量

$$\zeta=\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n.$$

我们注意，在积分中，周期性函数中的 $\boldsymbol{r}$ 可以直接为 ζ 代替，只有指数函数增加一个常数因子 $e^{-i(k'-k)\cdot R_n}$，这样矩阵元就可以写成

$$\frac{A}{2}\ \ (\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{I}_{kk'})\left[\frac{1}{N}\sum e^{-i(k'-k\mp q)R_n}\right]\tag{6-83}$$

其中 $\boldsymbol{I}_{kk'}$ 表示原来加式中各项共同的积分，

$$\boldsymbol{I}_{kk'}=\int e^{i(k'-k)\cdot\zeta}\mu_k^{*}(\zeta)\mu_{k'}(\boldsymbol{\zeta})\nabla V(\boldsymbol{\zeta})d\boldsymbol{\zeta}\tag{6-84}$$

可以这样大致估计 $\boldsymbol{I}_{kk}$ 的数值大小：$V(\boldsymbol{\zeta})$（即原子场）基本上限制在一个原胞大小范围内，因此，以上体积分 $\int d\boldsymbol{\zeta}\approx$ 原胞体积 v_0，而 $\mu_{k'}^{*}(\boldsymbol{\zeta})\mu_k(\boldsymbol{\zeta})$ 平均讲（按所用的归一化）$\approx\frac{1}{v_0}$，指数函数 ≈ 1，所以积分 $\boldsymbol{I}_{kk'}$ 一般地代表了 ∇V 的数量大小。

特别重要的是矩阵元中的连加式

$$\sum_n e^{-i(k'-k\mp q)\cdot R_n}$$

这个加式和前章讨论微扰矩阵元时遇到的加式完全相似．同样的分析证明，如果

$$\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}\mp\boldsymbol{q}=n_1\boldsymbol{b}_1+n_2\boldsymbol{b}_2+n_3\boldsymbol{b}_3=\boldsymbol{G}_n\quad(\boldsymbol{G}\text{ 表示倒格矢})\tag{6-85}$$

则有

$$\frac{1}{N}\sum e^{-i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}\mp\boldsymbol{q})\cdot\boldsymbol{R}_n}=1$$

其他情况，加式等于零

上述结果给出跃迁几率不等于零的条件．首先，只考虑 $\boldsymbol{G}_n=0$ 的情形，即

$$\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}\pm\boldsymbol{q} \tag{6-86}$$

的情形．±符号分别对应于吸收和发射声子的跃迁．(6-80)乘上普朗克常数，得到

$$\left.\begin{aligned}\hbar\boldsymbol{k}'&=\hbar\boldsymbol{k}+\hbar\boldsymbol{q}\quad(\text{吸收声子})\\ \hbar\boldsymbol{k}'&=\hbar\boldsymbol{k}-\hbar\boldsymbol{q}\quad(\text{发射声子})\end{aligned}\right\} \tag{6-87}$$

它表示了跃迁过程中准动量守恒关系：在吸收声子的过程中，电子的准动量由 $\hbar\boldsymbol{k}$ 变为 $\hbar\boldsymbol{k}'$，正好增加一个声子的准动量 $\hbar\boldsymbol{q}$；在发射声子的过程中，电子的准动量则是减少一个声子的准动量 $\hbar\boldsymbol{q}$.

应当注意，只要存在 $\boldsymbol{q}$ 能满足(6-86)，$\boldsymbol{G}_n\neq0$ 的条件是无需考虑的．因为把(6-86)改写成

$$\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}=\pm\boldsymbol{q},$$

只要 $(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})$ 是一个在布里渊区内的矢量，满足上式的 $\boldsymbol{q}$ 是存在的．在这种情况下，$(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})$ 再加上一个倒格矢 $-\boldsymbol{G}_n$，必然在布里渊区之外，所以，

$$\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}\pm\boldsymbol{q}+\boldsymbol{G}_n,\ \boldsymbol{G}_n\neq0$$

的条件是无从满足的．

只有当 $\boldsymbol{k}'$，$\boldsymbol{k}$ 的数值相当大，而且散射角（即 $\boldsymbol{k}$ 与 $\boldsymbol{k}$ 的夹角）也相当大，以致 $(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})$ 已经落在布里渊区之外，如图 6-17 所示，这时(6-86)已无从满足．在这种情况下，总可以找到一定的 $\boldsymbol{G}_n$（而且是唯一的），使 $\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}-\boldsymbol{G}_n$ 回到布里渊区之内（见图 6-17），从

而确定满足(6-85)的 q 值。通常把 $G_n=0$ 的散射过程，称为正规过程或N过程，而把 $G_n\neq 0$ 的散射过程，称为反转过程或U过程.

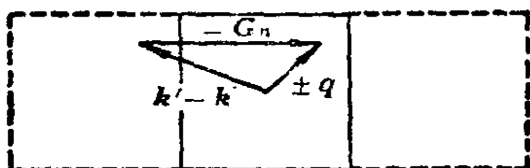


图 6-17

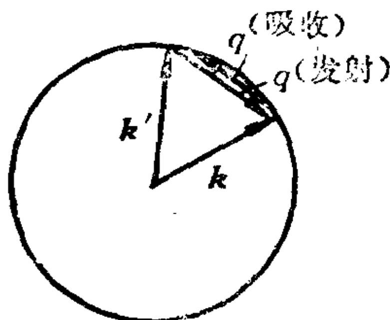


图 6-18

现在我们总结一下以上关于跃迁几率的结果，并进一步讨论弛豫时间和电导率. 为了明确起见，考虑各向同性的情况，并且，把散射近似看做是弹性的. 这样，$\boldsymbol{k}$ 状态的电子只能跃迁到同一等能面上的各状态 $\boldsymbol{k}'$，如图 6-18 所示. 每一个这样的跃迁 $\boldsymbol{k}\longrightarrow\boldsymbol{k}'$，可以通过吸收也可以通过发射声子实现，声子的 $\boldsymbol{q}$ 见图[这里假设 $(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})$ 在布里渊区内，所以 $\boldsymbol{q}$ 由(6-86)决定]. 由于对应于每一个 $\boldsymbol{q}$ 实际上存在一个纵波，两个横波，因此，对于一定的跃迁 $\boldsymbol{k}\rightarrow\boldsymbol{k}'$，无论吸收或发射声子都可以由这三个独立振动引起. 如果以 A_j 和 $\boldsymbol{e}_j$ $(j=1,2,3)$ 分别标志它们的振幅和振动方向，归纳(6-81)，(6-83)，(6-85)，相应的跃迁几率可以写为

$$\Theta_{\pm j}=\frac{\pi^2|A_j|^2}{\hbar}|\boldsymbol{e}_j\cdot\boldsymbol{I}_{kk'}|^2\delta(E'-E) \qquad (6-88)$$

其中 $\pm$ 表示吸收和发射的情况，由于忽略了声子的能量，所以几率的表达式对吸收和发射形式上相同，只是有关格波的 $\boldsymbol{q}$ 是相反的 $[\boldsymbol{q}=\pm(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})]$.

振幅的平方平均值可以由平均热振动能写出. 振动位移

$$\boldsymbol{\mu}_n=A_j\boldsymbol{e}_j\cos(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n-\omega_j t)$$

对时间求微商，可以直接写出原子的动能

$$\frac{1}{2}M|\dot{\mu}_n|^2=\frac{MA^2_j}{2}\omega_j^2\sin^2(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_n-\omega_j t)$$

M 为原子质量，对时间求平均，正弦项等于 1/2，考虑所有 N 个原子得到振动动能等于

$$\frac{NMA_j^2}{4}\omega_j^2$$

在足够高的温度下（>德拜温度Θ_D），应用经典的 能量 均 分定律，上式应等于$\frac{1}{2}k_BT$（k_B 为玻耳兹曼常数），从而得到

$$A_j^2=\frac{2k_BT}{NM\omega_j^2}=\frac{2k_BT}{NMc_j^2|\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}|^2} \tag{6-89}$$

其中，我们把振动频率 ω_j，以弹性波速表示

$$\omega_j=c_jq=c_j|\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}| \tag{6-90}$$

把振幅表达式(6-89)代入几率公式(6-88)，并且对吸收 和发射三种振动声子的几率都加在一起得到由 $\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{k}'$ 的总跃迁几率

$$\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')=\frac{2\pi^2k_BT}{NM\hbar\bar{c}^2}\sum_j\left|\frac{\bar{c}}{c_j}\frac{1}{|\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}|}\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{I}_{k'k}\right|^2\delta(E-E') \tag{6-91}$$

其中为了下面数值估计的方便，引入了一个平均弹性波速 $\bar{c}$. 用 J^2 表示上式中的加式

$$J^2(E,\eta)=\sum_j\left|\frac{\bar{c}}{c_j}\frac{1}{|\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}|}\boldsymbol{e}\cdot\boldsymbol{I}_{k'k}\right|^2 \tag{6-92}$$

如前节的一般讨论中所指出的，对于各向同性的晶体模型，J 表示在 E 等能面上的散射，它只决定于散射角 η. 对它的数值也可以做粗略的估计：已经指出 $\boldsymbol{I}_{k,k'}$ 一般反映原子场 V 的梯度的大小，而 $|\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}|$ 对于费米面上的电子，数量级$\approx 1/a$（a 为原胞的线度），所以

$$\frac{1}{|\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}|}I_{k'k} \approx a\nabla V.$$

反映原子场在整个原胞内变化的幅度，因此粗略估计，J 应当是几个电子伏的数量级.

把几率的表达式(6-91)、(6-92)代入上节弛豫时间公式(6-77)，得到

$$\frac{1}{\tau}=\frac{2\pi^2 k_B T}{NM\hbar \bar{c}^2}\int\delta(E-E')J^2(E,\eta)(1-\cos\eta)\cdot 2\pi\sin\eta\, d\eta \cdot\frac{\boldsymbol{k}'^2 d\boldsymbol{k}'}{(2\pi)^3}$$

(应当注意，前节一贯地考虑 $V=1$，因此，在把本节的结果用于上节的公式时，也应取 $V=1$，这就是说，公式中的 N 应表示单位体积内所包含的原胞数). 在积分中，我们改换以能量 E' 代替 k' 为积分变量得

$$\frac{1}{\tau}=\frac{k_B T}{4\pi NM\hbar\bar{c}^2}\int\delta(E-E')J^2(E,\eta)(1-\cos\eta)2\pi\sin\eta d\eta\times \boldsymbol{k}'^2\left(\frac{dE'}{d\boldsymbol{k}'}\right)^{-1}dE$$

$$=\frac{k_B T}{4\pi NM\hbar\bar{c}^2}k^2\left(\frac{dE}{dk}\right)^{-1}\int J^2(E,\eta)(1-\cos\eta)2\pi\sin\eta d\eta \tag{6-93}$$

这个弛豫时间公式包含了两个重要的结论：

1) 上式说明 $1/\tau$ 和绝对温度成正比(当 $T>\Theta_D$ 时)，这就解决了在经典理论中长期得不到解释的金属电阻与温度成正比的事实. 从前面的推导可以看到，一般金属的电阻是由于原子的热振动对电子的散射引起的，散射几率与原子位移的平方成正比，而后者在足够高的温度与 T 成正比.

2) 其次，我们注意，在我们所讨论的各向同性情形中，能态密度可以写为

$$N_{(E)}=2\times\frac{4\pi k^2\Delta k}{\Delta E}\cdot\frac{1}{(2\pi)^3}=\frac{k^2}{\pi^2}\left(\frac{dE}{dk}\right)^{-1} \qquad (6\text{-}94)$$

从$\frac{1}{\tau}$的公式可看到，它和能态密度成正比. 前面曾经指出，根据能带理论，过渡金属的一个重要特征在于 d 能带有很高的能态密度，上面的结论一般地说明了过渡金属具有高电阻率的事实.

根据 J 应当是几个电子伏的数量级，不难验证由(6-93) 估计的 τ 值在室温约为 $10^{-13}-10^{-14}$秒，与从实际金属估计的值是一致的.

在得出(6-93)式时，我们曾利用了经典的能量均分定律，得到了$\frac{1}{\tau}\propto T$ 的结果。在低温时，对于 $\hbar\omega>k_BT$ 的晶格振动模，能量均分定律是不适用的，由第三章的讨论可知，在 $\hbar\omega\gg k_BT$时，晶格振动的平均能量（或者说平均声子数)随温度呈 $e^{-\hbar\omega/k_BT}$衰减. 因此，在极低温下，只有那些低频的振动，也就是长声学波，才可能对散射有贡献. 而且随着温度降低，有贡献的晶格振动的模式的数量不断减小. 根据德拜比热理论可知，在低温极限，三维晶体中有贡献的晶格振动模式数正比于 T^3. 同时，由于这些振动是长波，q值很小，它们的散射是小角散射，正如在 6-5 节讨论中所指出的，小角散射对电阻的贡献小，在(6-77)式中因子$(1-\cos\eta)$ 正反映了不同散射的这种差别. 随着温度降低，有贡献的晶格振动的波数 q 越小，它们对$\frac{1}{\tau}$的贡献随 T^2 减小. 考虑到上述二方面的影响，金属电阻率在低温极限将随 T^5 变化. 有相当数量的金属在低温下的电阻率——温度关系中呈现出 T^5 的规律.

前面我们讨论了晶格振动的散射，实际材料中存在的杂质与缺陷，也将破坏周期性势场，引起电子的散射. 在金属中杂质与缺陷散射的影响一般来说是不依赖于温度 T 的，而与杂质与缺陷的密度成正比. 在杂质浓度比较小时，可以认为晶格振动和杂质、缺

陷的散射是互相独立的，总的散射几率是两种散射机构散射几率之和，用弛豫时间表示，可以写成

$$\frac{1}{\tau}=\frac{1}{\tau_L}+\frac{1}{\tau_I}$$

右边第一项表示晶格振动散射的贡献，第二项表示杂质、缺陷散射的贡献．由于电阻率正比于$\frac{1}{\tau}$，有

$$\rho=\rho_L+\rho_r$$

ρ_L 与温度有关，代表纯金属的电阻，电阻与温度的关系决定于晶格振动散射．ρ_r 与温度无关，它表示杂质与缺陷的影响，它是 $T\to 0K$ 时的电阻值，称为剩余电阻．也就是说，杂质、缺陷可以改变金属电阻的数值，但不改变电阻的温度系数 $d\rho/dT$．

在非磁性的简单金属（如 Cu、Ag、Au、Mg、Zn 等）中渗入微量 3d 壳层不满的磁性杂质（如 Fe、Mn、V、Mo 等）称为稀磁合金，这类材料大都在低温下观察到在电阻随温度变化曲线上出现极小值，最初人们无法对此做出解释，就称之为电阻反常现象．图 6-19 中是电阻极小的示意图，一般极值温度在 10—20 K 范围，若从电阻曲线中扣除电子被晶格振动散射的电阻 AT^5 的贡献，得到磁性

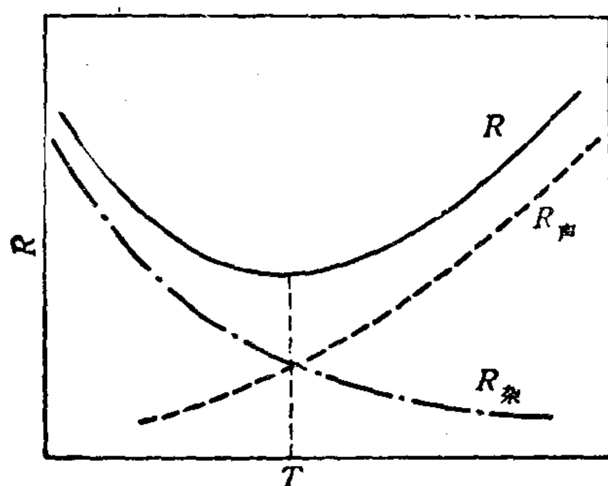


图 6-19　近藤效应示意图

杂质对电阻的贡献为随温度降低按对数式规律增长

$$\rho_{\text{杂质}} = a - b \ln T$$

近藤(Kondo)1964年指出，磁性杂质不能仅看到它们破坏周期性的势场而引起的散射，还必须考虑当电子被磁性杂质散射时，电子的自旋状态将发生变化，同时杂质本身的自旋状态也会发生相应的变化. 近藤对电阻极小现象给出了理论解释，因而称这种电阻反常现象为近藤效应.

§ 6-7 玻耳兹曼方程的局限性 Kubo-Green wood 公式

用解玻耳兹曼方程的方法来讨论电导，这时电子被看成是一个准经典粒子——波包，波包在外场作用下的运动应是比较自由的. 这是因为为了使波包有确定的中心$(\boldsymbol{k}_0, \boldsymbol{r}_0)$，波包中所含$\Delta \boldsymbol{k}$的范围必须远小于布里渊区的线度(1/晶格长度)，由于测不准原理，波包在实空间(位置空间)延伸的范围需远大于原胞. 因此，在实际问题中，只能在这个限度内把电子看做准经典粒子. 因此在电导等输运过程中，只有当自由程远大于原胞的情况下，才可以把电子看成准经典粒子，采用玻耳兹曼方程的方法. 这个条件对一般金属材料来说是可以满足的. 但是，在有些情况，例如非晶态材料，就不一定满足了，更一般的讨论电导的方法是利用 Kubo-Green wood 公式，在自由程很大的情况，Kubo-Green wood 公式与玻耳兹曼方程的结果是一致的，Kubo-Green wood 公式是首先分析在频率为ω的交变电场作用下的电导$\sigma(\omega)$，然后再讨论ω趋向于零时的极限，即为直流电导$\sigma(0)$.

设有一交变电场$F \cos \omega t$，作用在电子上的微扰势为$qFx \cos \omega t$. 在这微扰势作用下，电子可以吸收光子从能量为E的状态跃迁到能量为$E' = E + \hbar\omega$的状态，跃迁几率为

$$\frac{1}{4}q^2F^2\frac{2\pi}{\hbar}|X_{E+\hbar\omega,E}|^2_{av}N(E+\hbar\omega)\times 2 \tag{6-95}$$

其中矩阵元

$$X_{E',E}=\int\psi^*_{E'}x\psi_E d\tau \tag{6-96}$$

ψ_E 为能量为 E 的本征态波函数. 下脚标 av 表示对所有 $E'=E+\hbar\omega$ 状态的平均,计入两种自旋取向乘以 2. 可以利用

$$X_{E+\hbar\omega,E}=\frac{\hbar}{m\omega}D_{E+\hbar\omega,E} \tag{6-97}$$

这里,

$$D_{E',E}=\int\psi^*_{E'}\frac{\partial}{\partial x}\psi_E d\tau \tag{6-98}$$

把(6-95)式写成

$$\frac{\pi q^2\hbar}{m^2\omega^2}F^2|D_{E+\hbar\omega,E}|^2_{av}N(E+\hbar\omega) \tag{6-99}$$

在电子由 E 跃迁到 $E+\hbar\omega$ 的过程中吸收了一个 $\hbar\omega$ 的光子. 同样,可以有发射光子的过程,跃迁几率为

$$\frac{\pi q^2}{m^2}\frac{\hbar}{\omega^2}F^2|D_{E-\hbar\omega,E}|^2_{av}N(E-\hbar\omega) \tag{6-100}$$

电子吸收、发射光子的跃迁过程也就是与电磁场交换能量,

$$\text{交换能量}=\hbar\omega(\text{吸收光子数}-\text{发射光子数}). \tag{6-101}$$

而:

$$\text{吸收光子数}=\text{跃迁几率}\times f(E)[1-f(E+\hbar\omega)]N(E) \tag{6-102}$$

$$\begin{aligned}\text{发射光子数}&=\text{跃迁几率}\times f(E)[1-f(E-\hbar\omega)]N(E)\\&=\text{跃迁几率}\times f(E+\hbar\omega)[1-f(E)]N(E+\hbar\omega)\end{aligned} \tag{6-103}$$

应该注意到当初态能量取值在 $0-\hbar\omega$ 范围是不可能发射 $\hbar\omega$ 光子的. 根据(2-99)、(2-100)、(2-101)、(2-102)、(2-103)可以得到

$$交换能量=\frac{\pi q^2\hbar}{m^2\omega^2}F^2\hbar\omega\int\{f(E)[1-f(E+\hbar\omega)]$$

$$-f(E+\hbar\omega)[1-f(E)]\}|D|^2_{av}N(E)N(E+\hbar\omega)dE$$

$$=\frac{\pi q^2\hbar}{m^2\omega^2}F^2\hbar\omega\int[f(E)-f(E+\hbar\omega]|D|^2_{av}N(E)$$

$$N(E+\hbar\omega)dE. \tag{6-104}$$

引入

$$f(E+\hbar\omega)\cong f(E)+\left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)\hbar\omega \tag{6-105}$$

则

$$交换能量=\frac{\pi q^2\hbar}{m^2\omega^2}F^2(\hbar\omega)^2\int\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)\left|D\right|^2_{avN(E)}\quad N^{(E+\hbar\omega)}dE \tag{6-106}$$

从电磁学的观点，交换能量应该等于电流产生的焦耳热

$$交换能量=\frac{1}{2}\sigma(\omega)F^2 \tag{6-107}$$

所以

$$\sigma(\omega)=\frac{2\pi q^2\hbar^3}{m^2}\int\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)\left|D\right|^2_{av}N(E)N(E+\hbar\omega)dE \tag{6-108}$$

把(6-102)式写成

$$\sigma(\omega)=\int\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)\sigma_E(\omega)dE \tag{6-109}$$

则，

$$\sigma_E(\omega)=\frac{2\pi q^2\hbar^3}{m^2}\left|D\right|^2_{av}N(E)N(E+\hbar\omega) \tag{6-110}$$

当 $\omega\to0$ 时

$$\sigma_E(0)=\frac{2\pi q^2\hbar^3}{m^2}\left|D\right|^2_{av}\left\{N(E)\right\}^2 \tag{6-111}$$

$$\sigma(0)=\int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\sigma_E(o)dE \tag{6-112}$$

这就是 Kubo-Greenwood 公式.

对于金属，简并化的电子气，$\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)$象是在 $E=E_F$（费米能级）的 δ 函数，由 Kubo-GreenWood 公式

$$\sigma(0)=\{\sigma_E(0)\}_{E=E_F} \tag{6-113}$$

与玻耳兹曼方程的结果相类似，总电导主要是费米面附近电子的贡献。

§ 6-8 非晶态金属的电阻率及其温度关系

非晶态金属的电阻率有许多不同于晶态的特点，概括起来主要有如下几个方面：

1. 总体上来看非晶态金属的电阻率高于晶态金属材料的电阻率，通常为 100—300 μΩ·cm.

2. 非晶态金属电阻率温度系数 $\alpha=\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dT}$特别小，温度系数 α 的绝对值一般小于 10^{-5}.

3. 很多（但不是全部）非晶态金属在很宽的温度范围内有负的电阻温度系数. 有些非晶态合金负温度系数局限在低温区，因而在电阻率随温度变化曲线中存在有极小值.

4. Mooij 在总结大量实验的基础上，提出了电阻率温度系数与电阻率大小的经验规律，当 $\rho<100$ μΩ·cm 时，温度系数为正，当 $\rho>150$ μΩ·cm 时温度系数为负.

5. 非晶态金属的电阻率将随非晶态结构的稳定化而发生不可逆的变化. 当温度升高开始晶化时电阻率将发生突变。可以利用这种现象估计非晶态金属的晶化温度.

目前对于非晶态金属电阻输运特性的了解还处于实验规律的总结和建立理论模型的初步阶段，不少问题还不能有统一的认识. 在讨论非晶态金属电阻特性时，有如下几个因素是需要考虑的：

1．非晶态金属“剩余电阻”的来源与晶态不同，理想化的晶态金属是没有剩余电阻的，实际晶态金属剩余电阻来源于少量的杂质和缺陷，由于杂质和缺陷较少，因此金属的剩余电阻比较小．而在非晶态中，原子排列是无序的，其“剩余电阻”（意思是指外插到$T=0$K时的电阻）主要来源于无序结构，因而其数值较大．

2．非晶态金属中电子的平均自由程很小，利用自由电子近似的结果可以粗略估计平均自由程，非晶态金属电阻率的典型值$\rho \sim 100\ \mu\Omega \cdot \mathrm{cm}$相应的自由程$l$在3—10 Å的数量级．因此非晶态金属中的平均自由程只有原子间距的几倍或者更小，因而玻耳兹曼方程不能再用来讨论电导特性．同时当自由程比较小时，由于测不准关系，可以知道$\Delta \boldsymbol{k}$的分散度比较大，这也将会对电子的散射机制及其规律性有重要的影响．

3．非晶态金属是无序系统，无序系统中电子态的定域化，也将会对非晶态金属的导电性有所影响．

§ 6-9 金属-绝缘体转变

上一章在能带理论的基础上，给出了导体和非导体的模型，在金属导体中存在有部分填充电子的能带，而非导体则不然．在本章的前面几节，讨论了金属导体中的电导，指出电导率主要决定于费米面附近的情况．在这一节将介绍，在一定的外界条件影响下，固体材料可以呈现出从导体向非导体的转变，称为金属-绝缘体转变．金属-绝缘体转变有不同的物理机制，对它的研究有助于了解固体的电子结构，因而成为了固体理论研究中的重要课题，在这里只做些定性的讨论．

一、Wilson 转变

在§5-3讨论过二价金属的情况，由于二价金属原子外层有两个价电子，似乎应形成非导体，但是实际上因为存在能带交叠，它们呈现出金属的性质．如图6-20所示意，（在图中表示的价带项

和导带底不在k空间同一点)如果像左图那样，两个能带没有交叠，费米能级位于两个带之间，材料是绝缘体(或是半导体)；如果像右图那样两个能带是交叠的，材料则是金属(或是半金属)，压力和温

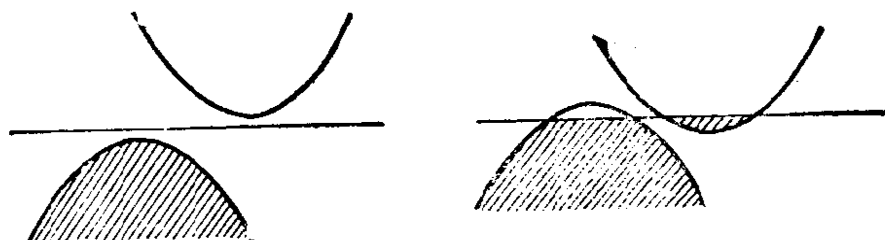


图 6-20　Wilson 转变的示意图

度的变化，可以改变能带之间的相对关系．受二价金属的启发，贝尔纳(Bernal)认为任何非导体材料在足够大的压强下都可以实现价带和导带的重叠，从而呈现金属导电性，即材料的电阻率发生几个数量级的变化，同时电阻率的温度系数从负值变成正值．近代高压物理的发展，正在为这一预言提供越来越多的证据．典型的例子是低温下固化的惰性气体在足够高的压强下可以发生金属化的转变．例如 Xe 在高压下 5 d 能带和 6 s 能带就要发生交叠，呈现金属化转变．1979 年 Ruoff 等人利用一种变型的金刚石高压钻用静压方法实现了 Xe 的金属化转变，估计转变压强大约是 33 GPa.

这种与能带是否交叠相对应的金属-绝缘体转变，称为Wilson 转变，从非金属态变成金属态所需的压强称为金属化压强．

二、结构变化引起的金属-绝缘体转变

图 6-21 中示意画出一维晶体由结构变化引起的金属-绝缘体转变，为了简单，设想每个原胞中只有一个价电子。图6-21(a)表示的是金属，有一个半满的导带；图 6-21(b) 表示近邻原子之间有一个小的位移，从而使原胞的晶格常数加倍，原胞体积增大，晶格常

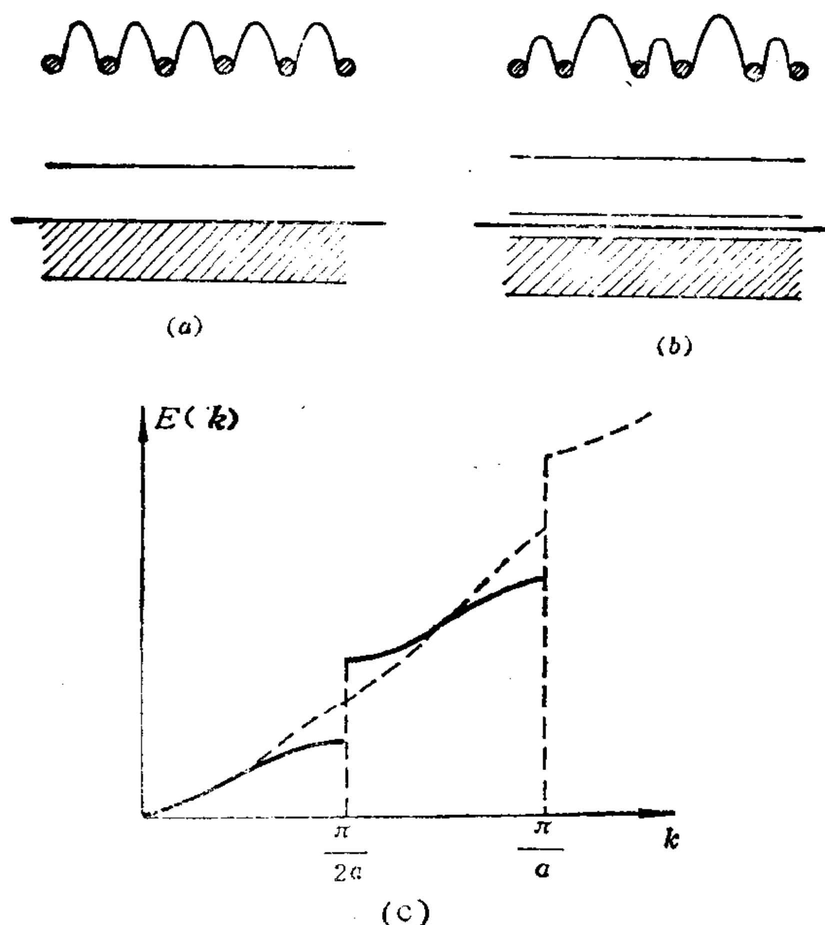


图 6-21 结构变化引起的金属-绝缘体转变示意图

数由 a 变成为$2a$.图(c)示意画出了布里渊区与$E(\boldsymbol{k})$函数的变化.布里渊区边界移至$\pm\frac{\pi}{2a}$,恰好落在费米面上，由于在布里渊区边界有能隙存在,使得电子系统能量降低. 这时由于能带分裂,电子填充能带的情况,由半满带变成了满带，如图(b)所示. 从而由金属转变成绝缘体. 这种转变又称为派尔斯(Peierls)转变.

对于不是填充半满的情况，有任意的 k_F (对于填充半满的情况 $k_F=\pm\frac{\pi}{2a}$),则位移后的晶格常数是

$$a'=\frac{\pi}{k_F}$$

在一维有机导体中，在低温下观察到了这种金属-绝缘体转变；当

a'/a 为有理数时，称为可公度的，否则是不可公度的，对于不可公度的情况，严格来讲，晶格已没有周期性，整个晶体是一个原胞。

在派尔斯转变以后，电子的密度分布呈现出以 a' 为波长的周期性，称为电荷密度波(CDW)。在链状固体和层状固体中已经观察到了电荷密度波。

三、Mott 转变

只有一个 s 电子的原子结合成晶体时，按照能带理论价带是半填满的，价电子在晶体中做共有化运动，呈现出金属导电性. 如果设想保持晶格结构(即原子的相对排列)使晶格常数不断增加，这时 s 能带的宽度将变窄。当晶格常数很大，晶格原子之间的相互作用可以忽略时，s 能带就退化成孤立原子的 s 能级. 在孤立原子极限，每个原子是电中性的，也就是说对每个原子有一个电子局域在它的附近，而在每个原子附近同时有两个电子的几率为零，不可能呈现金属化电导，然而按照能带模型，仍然是有半满的能带，这就意味着在窄能带情况下，原有的能带模型不再适用了，需要进一步考虑电子的相关效应.

做为例子，我们设想有 N 个氢原子逐渐靠近而排列成晶格。当每个原子只有一个电子时，相当于中性氢原子态 H^0；当每个原子有两个电子时，电子之间的库仑排斥作用，使它们之间有正的相关能 U(有时称为 Hubbard 能)，这时相当于氢的负离子态 H^-. 如图 6-22 中所示，ε_0 表示第一个电子的能量，ε_0+U 表示第二个电子的能量. 当氢原子之间相互靠近时，能级展宽成能带，分别称为下 Hubbard 带和上 Hubbard 带. 当相邻原子电子波函数重叠很小时，能带宽度很窄，上、下 Hubbard 带是分离的，下 Hubbard 带是满带，上 Hubbard 带是空带. 呈现出绝缘体性质. 当原子逐渐靠近，上、下 Hubbard 带发生交叠，而且都变成部分填充的能带，呈现出金属电导的性质，在图 6-22 中也示意画出了，随原子间距减小时，能带的展宽和交叠情况. 这种由上、下 Hubbard 带引

起的金属-绝缘体转变，称为 Mott 转变.

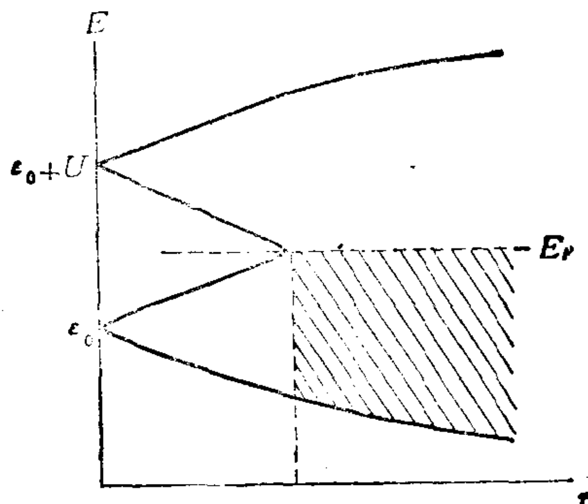


图 6-22 上、下 Hubbard 带及其交叠

实际上，当 N 个电子填充下 Hubbard 带是系统的基态时，激激发态对应于下 Hubbard 带中有空的状态（空穴），上Hubbard带中有电子存在，这一对电子-空穴之间存在有库仑吸引作用．Mott 分析了由这种吸引作用而产生 的激子效应，指出在转变过程中电导率并不是逐渐变化，而是突然增大的.

四、安德森(Anderson)转变

在第四章§4-9中曾指出无序系统中电子运动存在定域态，在这里重新给出了图4-51．图中表明在带顶和带底区域出现带尾，在带尾区域中的电子态为定域态，带中间区域的电子态为扩展态，它们之间的分界称为迁移率边，在本章的§6-6中曾指出对于无序系统的短自由程情况，讨论电导问题时，波耳兹曼方程的方法不再适用了，需要用Kubo-Green wood 公式，按照 kubo-Green wood 公式(6-112)，金属的电导率为

$$\sigma(0)=\{\sigma_E(0)\}_{E=E_F} \tag{6-114}$$

而

$$\sigma_E(0)=\frac{2\pi q^2\hbar^3}{m^3}\left|D\right|^2_{av}\{N(E)\}^2 \tag{6-115}$$

其中矩阵元 D 表示重叠积分

$$D_{E'E}=\int \psi_{E'}^{*}\frac{\partial}{\partial x}\psi'_{E}dE \qquad (6-116)$$

ψ_E^1和ψ_E^2表示能量为E的两个态、如果当E属于定域态的能量范围，

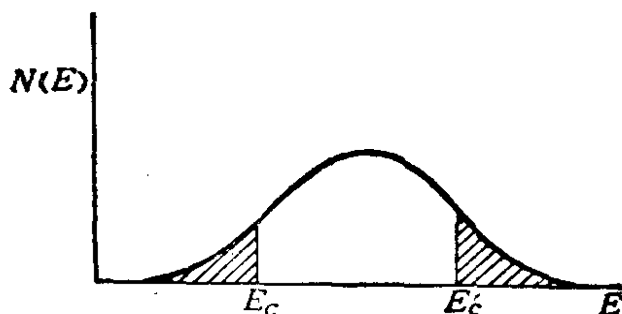


图 6-23 无序系统中的带尾定域态

这时ψ_E^1和ψ_E^2没有交叠，$D_{E',E}=0$，$\sigma_{E(0)}=0$. 相反，当E属于扩展态的能量范围，$\sigma_{E(0)}\neq 0$. 系统的总电导主要来自费米面附近电子的贡献，因此，当E_F位于扩展态区域，材料表现出金属导电性；当E_F位于定域态区域，材料呈非金属性质．在有限温度下，在E_F处于定域态范围时电导率并不为零，可以借助声子的作用，实现电子在不同定域态之间的转移，电导率随温度升高表现出热激活的性质，电阻温度系数为负值，称这种情况为费米（Fermi）玻璃．如果改变条件，例如改变电子浓度，使填充能带的费米能级E_F位置不同；或者改变无序度，使迁移率边的位置移动，就可能使费米能级从位于定域态区域经过迁移边进入扩展态区域使电导从非金属型转变成金属型，反之亦然，这类金属-绝缘体转变称为安德森转变．

第七章　半导体电子论

半导体科学技术是当前最重要的技术部门之一．用半导体制成的各种器件有着极为广泛的用途，特别是集成电路和大规模集成电路，已成为现代电子和信息产业乃至现代工业的基础．

半导体科学技术是综合性的科学技术．物理学的研究为之提供了重要的基础．半导体之所以有极为广泛的用途，简单地说是由于在半导体内部电子可以做多样化的运动，它的性质密切依赖于杂质、光照、温度、压力、……等因素．半导体物理的研究不断揭示出各种形式的电子运动，并逐步阐明了它们的规律性．现在，已经在相当的范围内，特别是在半导体科学技术较为成熟的领域，建立了以能带论为基础的系统的电子理论．本章将限于半导体电子论中具有普遍意义的基础内容．

§ 7-1　半导体的基本能带结构

在§5-5节我们已经知道半导体的基本能带情况，存在一系列满带，最上面的满带称为价带；存在一系列空带，最下面的空带称为导带；价带与导带之间有带隙，带隙宽度用 E_g 表示，它代表价带顶和导带底的能量间隙．在一般温度下，导带底有少量电子，价带顶有少量空穴，半导体的导电就是依靠导带底的少量电子或价带顶的少量空穴．

一、半导体的带隙

光照可以激发价带的电子到导带，形成电子-空穴对，这个过程称为本征光吸收，本征光吸收光子能量 $\hbar\omega$ 应满足

$$\hbar\omega \geqslant E_g \tag{7-1}$$

或

$$\frac{2\pi\hbar c}{\lambda} \geqslant E_g \tag{7-2}$$

其中 λ 为光波的波长,(7-2)式表明,存在有长波限

$$\lambda_0 = \frac{2\pi\hbar c}{E_g} \tag{7-3}$$

称为本征吸收边. 在本征吸收边附近的光跃迁有两种类型. 第一种类型对应于导带底和价带顶在 $\boldsymbol{k}$ 空间相同点的情况, 如图 7-1(a)所示意. 理论上可以证明(见§9-1), 电子吸收光子自价带 $\boldsymbol{k}$ 状态跃迁到导带 $\boldsymbol{k}'$ 态时, 除了必须满足能量守恒以外, 还必须符合准动量守恒的选择定则, 即

$$\hbar\boldsymbol{k}' - \hbar\boldsymbol{k} = \text{光子动量} \tag{7-4}$$

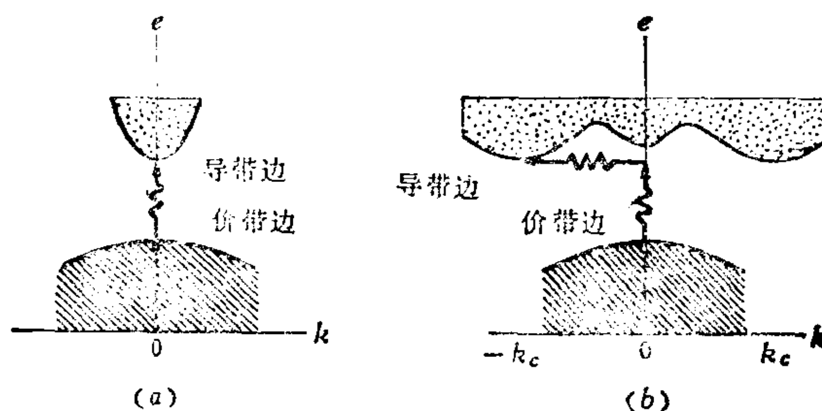


图 7-1 直接带隙(a)和间接带隙(b)

在讨论本征吸收时,光子的动量可以略去的,因为本征吸收光子的波矢为 $10^4\ \text{cm}^{-1}$ 的,而在能带论中布里渊区的尺度为(2π/晶格常数),数量及是 $10^8\ \text{cm}^{-1}$,因此,光吸收的跃迁选择定则可以近似写成

$$\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} \tag{7-5}$$

这就是说,在跃迁过程中,波矢可以看做是不变的,在能带的 $E(\boldsymbol{k})$ 图上,初态和末态几乎在同一条竖直线上,因此, 这样的跃迁称为

竖直跃迁.

第二种类型对应于导带底和价带顶在 k 空间不同点的情况，如图 7-1 中(b)所示. 这时在本征吸收边附近的光吸收过程是所谓非竖直跃迁，在这种情况下，单纯吸收光子不能使电子由价带顶跃迁到导带底，必须在吸收光子的同时伴随有吸收或发射一个声子，能量守恒关系为

$$\text{电子能量差}=\text{光子能量}\pm\text{声子能量} \tag{7-6}$$

但是声子能量是较小的，数量级为百分之几电子伏（$k_B\times$德拜温度)以下，因此，近似的有

$$\text{电子能量差}=\text{光子能量} \tag{7-7}$$

而准动量守恒的跃迁选择定则为

$$\hbar k'-\hbar k=\text{光子动量}\pm\hbar q \tag{7-8}$$

其中 $\hbar q$ 为声子的准动量，它与能带中电子的准动量相仿. 略去光子动量，有

$$\hbar k'-\hbar k=\pm\hbar q$$

也就是说，在非竖直跃迁过程中，光子主要提供跃迁所需要的能量，而声子则主要提供跃迁所需要的准动量. 与竖直跃迁相比，非竖直跃迁是一个二级过程，发生的几率要小得多. 通常我们把导带底和价带顶处于 k 空间同一点的半导体，称为直接带隙半导体，而把导带底和价带顶处于 k 空间不同点的半导体，称为间接带隙半导体.

导带中的电子跃迁到价带空能级而发射光子，是上述光吸收的逆过程，称为电子-空穴对复合发光. 一般情况下电子集中在导带底，空穴集中在价带顶，发射光子的能量基本上等于带隙宽度. 由于与光吸收情况同样原因，在直接带隙半导体中这种发光的几率远大于间接带隙半导体，因此制作利用电子-空穴复合的发光器件时，一般要用直接带隙半导体. 发光的颜色取决于半导体的带隙宽度. 表 7-1 中给出了主要半导体材料的带隙宽度以及它们是

表 7-1 价带和导带之间的能隙

(*i* =间接能隙, *d* =直接能隙)

晶体	带隙	E_g(eV)		晶体	带隙	E_g(eV)	
		0 K	300K			0 K	300K
金刚石	*i*	5.4		HgTe[1]	*d*	−0.30	
Si	*i*	1.17	1.11	PbS	*d*	0.286	0.34—0.37
Ge	*i*	0.744	0.67	PbSe	*d*	0.165	0.27
αSn	*d*	0.00	0.00	PbTe	*d*	0.190	0.30
InSb	*d*	0.24	0.18	CdS	*d*	2.582	2.42
InAs	*d*	0.43	0.35	CdSe	*d*	1.840	1.74
InP	*d*	1.42	1.35	CdTe	*d*	1.607	1.45
GaP	*i*	2.32	2.26	ZnO		3.436	3.2
GaAs	*d*	1.52	1.43	ZnS		3.91	3.6
GaSb	*d*	0.81	0.78	SnTe	*d*	0.3	0.18
AlSb	*i*	1.65	1.52	AgCl		—	3.2
SiC(六角型)		3.0	—	AgI		—	2.8
Te	*d*	0.33	—	Cu_2O		2.172	—
ZnSb		0.56	0.56	TiO_2		3.03	—

1) HgTe 是半金属，能带交叠。

直接带隙(*d*)还是间接带隙半导体.

带隙宽度是半导体能带一个基本参数，可以用上述本征光吸收的实验来测定，也可以用电导率随温度的变化实验来测定. 用光学测量方法还可以确定是直接还是间接带隙半导体. 锗、硅材料都是间接带隙半导体. GaAs、InSb 是直接带隙半导体，α-Sn的带隙宽度为 0，称为零带隙半导体，HgTe 是半金属，导带与价带之间有能带交叠.

二、带边有效质量

导带底附近的电子有效质量和价带顶附近的空穴有效质量也是半导体能带的基本参数.

根据§5-5 有效质量的定义，在极值 $\boldsymbol{k}_0$ 点附近，$E(\boldsymbol{k})$函数可

以做泰勒展开，写成

$$E(\boldsymbol{k})=E(\boldsymbol{k}_0)+\frac{\hbar^2(k_x-k_{0x})^2}{2m_x^*}+\frac{\hbar^2(k_y-k_{0y})^2}{2m_y^*}+\frac{\hbar^2(k_z-k_{0z})^2}{2m_z^*} \tag{7-9}$$

$E(\boldsymbol{k}_0)$为极值处的能量，因为是在极值附近，一次幂系数为零，只保留到二次幂．这里已适当选择了主轴方向．(7-9) 式表明有效质量是由极值附近能量函数$E(\boldsymbol{k})$的二次项决定的，因此理论上估计有效质量就归结为求$E(\boldsymbol{k})$在极值附近展开式的二次项，这可以通过 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰方法求得．

我们从布洛赫波 $\psi_{nk}=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_{nk}(\boldsymbol{r})$ 满足的波动方程出发

$$\left[\frac{p^2}{2m}+V(\boldsymbol{r})\right]e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_{nk}(\boldsymbol{r})=E_n(\boldsymbol{k})e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_{nk}(\boldsymbol{r}) \tag{7-10}$$

利用$\boldsymbol{p}=i\hbar\nabla$，有

$$\boldsymbol{p}\psi_{nk}=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}(\boldsymbol{p}+\hbar\boldsymbol{k})u_{nk} \tag{7-11}$$

和

$$\boldsymbol{p}^2\psi_{nk}=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}(\boldsymbol{p}^2+2\hbar\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}+\hbar^2k^2)u_{nk} \tag{7-12}$$

代入波动方程，则

$$\left[\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}+V(\boldsymbol{r})\right]\psi_{nk}=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\left[\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}+\frac{\hbar^2k^2}{2m}+V(\boldsymbol{r})+\frac{\hbar\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}}{m}\right]u_{nk}(\boldsymbol{r})$$

$$=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}E_n(\boldsymbol{k})u_{nk}(\boldsymbol{r}) \tag{7-13}$$

略加整理，可得

$$\left[\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}+V(\boldsymbol{r})+\frac{\hbar}{m}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}\right]u_{nk}(\boldsymbol{r})=\left(E_n(\boldsymbol{k})-\frac{\hbar^2k^2}{2m}\right)u_{nk}(\boldsymbol{r}) \tag{7-14}$$

这是布洛赫函数的周期部份 $u_{nk}(\boldsymbol{r})$ 满足的普遍方程． 应该强调(7-14)式的解必须是晶格的周期函数，由这个方程加上周期性函

数解的条件，就可求得全部 $E_n(\boldsymbol{k})$. (7-14)式也是 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰计算的出发点. 它的中心思想是用已知的某处 $\boldsymbol{k}_0$ 的解，求得另一个 $\boldsymbol{k}$ 处的解. 因为任意 $\boldsymbol{k}_0$ 的全套解 u_{nk_0}, $n=0, 1, 2\cdots$ 代表满足(7-14)的完备的周期函数系. 所以，这个原则并不限于在 $\boldsymbol{k}_0$ 附近的微扰计算，原则上布里渊区任意点 $\boldsymbol{k}$ 的解 u_{nk} 都可以用 u_{nk_0} 来表示.

为了简化，我们讨论极值点 $\boldsymbol{k}_0=0$ 的情况，显然，在 $\boldsymbol{k}=0$ (布里渊区中的 Γ 点) $u_{n0}(\boldsymbol{r})$ 满足的方程为

$$\left[\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}+V(\boldsymbol{r})\right]u_{n0}(\boldsymbol{r})=E_n(0)u_{n0}(\boldsymbol{r}) \tag{7-15}$$

(7-15)式的解 $u_{n0}(\boldsymbol{r})$ 就是 Γ 点的波函数 $\psi_{n0}(\boldsymbol{r})$，$E_n(0)$ 就是 ψ_{n0} 对应的能量本征值，这些通常是已知的. 在 $\boldsymbol{k}=0$ 附近，$u_{nk}(\boldsymbol{r})$ 的解，可以把 $u_{n0}(\boldsymbol{r})$ 做为零级近似，把 $\frac{\hbar}{m}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 项做为微扰，用通常的微扰论方法得到. 设能带是非简并的简单情况，非简并的一级微扰有

$$\Delta E_n^{(1)}(\boldsymbol{k})=\left\langle n0\left|\frac{\hbar}{m}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}\right|n0\right\rangle=\frac{\hbar\boldsymbol{k}}{m}\cdot\langle n0|\boldsymbol{p}|n0\rangle \tag{7-16}$$

其中 $|n0\rangle$ 为 $u_{n0}(\boldsymbol{r})$ 的简写. 一级微扰是 $\boldsymbol{k}$ 的一次项，根据前面分析，$\boldsymbol{k}$ 的线性项为零，所以 $\langle n0|\boldsymbol{p}|n0\rangle=0$. 非简并的二级微扰

$$\Delta E_n^{(2)}(\boldsymbol{k})=\frac{\hbar^2}{m^2}\sum_{ij}\sum_{n'}\frac{\langle n0|p_i|n'0\rangle\langle n'0|p_j|n0\rangle}{E_n(0)-E_{n'}(0)}k_i\cdot k_j \tag{7-17}$$

其中 $|n'0\rangle$ 表示 Γ 点的除 $|n0\rangle$ 以外的其他状态. 因此计算至二级微扰

$$E_n(\boldsymbol{k})=E_n(0)+\frac{\hbar\boldsymbol{k}^2}{2m}$$

$$+\frac{\hbar^2}{m^2}\sum_{i,j}\sum_{n'}\frac{\langle n0|p_i|n'0\rangle\langle n'0|p_j|n0\rangle}{E_n(0)-E_{n'}(0)}k_ik_j \tag{7-18}$$

如果适当选择成主轴方向

$$E_n(\boldsymbol{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$+\frac{\hbar^2}{m^2}\sum_i\sum_{n'}\frac{\langle n0|p_i|n'0\rangle\langle n'0|p_i|n0\rangle}{E_n(0)-E_n'(0)}k_i^2 \qquad (7\text{-}19)$$

与(7-7)式比较，可得有效质量

$$\frac{1}{m_i^*}=\frac{1}{m}+\frac{2}{m^2}\sum_n\frac{\langle n0|p_i|n'0\rangle\langle n'0|p_i|n0\rangle}{E_n(0)-E_n'(0)} \qquad (7\text{-}20)$$

在许多$|n'0\rangle$态中往往只有一个态起主要作用，一方面要求$\langle n'0|p_i|n0\rangle$矩阵元不为零，另一方面是能量差$E_n(0)-E_n'(0)$比较小. 对于一些常见半导体材料讨论导带$\Gamma$点极小附近的有效质量时起主要作用的是价带，在(7-19)式的求和中可以近似只保留这一项，而能量分母就是半导体材料的带隙宽度. 因而有带隙宽度越小，有效质量越小. 表 7-2 中给出了几种半导体材料的数据，它们都是极值在Γ点的直接带隙半导体，可以看出，E_g与m^*的比值十分接近.

对于极值点$k_0\neq 0$的情况($\boldsymbol{k}_0$总是沿对称轴的方向)可以做类似的讨论，有

$$\frac{1}{m^*}=\frac{1}{m}+\frac{2}{m^2}\sum_{n'}\frac{\langle n\boldsymbol{k}_0|p_i|n'\boldsymbol{k}_0\rangle\langle n'\boldsymbol{k}_0|p_i|n\boldsymbol{k}_0\rangle}{E_n(\boldsymbol{k}_0)-E_n'(\boldsymbol{k}_0)} \qquad (7\text{-}21)$$

这时有效质量往往是各向异性的，沿对称轴方向的有效质量称为

表 7-2

材　　料	E_g (0K)	m^*	m/m^*E_g
GaAs	1.5eV	0.07m	21
InP	1.3eV	0.07m	19
GaSb	0.8eV	0.04m	17
InAs	0.46eV	0.02m	23
InSb	0.26eV	0.013m	20

纵向有效质量 m_l，垂直对称轴方向的称为横向有效质量m_t. m_l 与 m_t 是不相等的，从(7-21)式来理解，这是由于对称性的原因，使纵向和横向的情况有贡献的 n' 带不同，能量分母的大小不同。下面是用回旋共振方法测得的 Ge,Si 导带有效质量

	m_l/m_0	m_t/m_0
Ge⟨111⟩	1.64	0.082
Si⟨100⟩	0.98	0.19

当极值点能带是简并的情况，$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ 微扰计算应当采用简并微扰计算，基本精神是相同的. 锗，硅以及 III-V 族化合物半导体的价带顶都是简并带. 在不计入自旋-轨道相互作用时，价带顶是三重简并的(附加上自旋是六重简并)，如图 7-2 中的(a). 计入自旋-轨道相互作用、分成三个带，上面的两个带在 Γ 点简并，分别对应重空穴带、轻空穴带. 下面一个带是由自旋-轨道耦合分裂出来的，如图 7-2 中的(b).

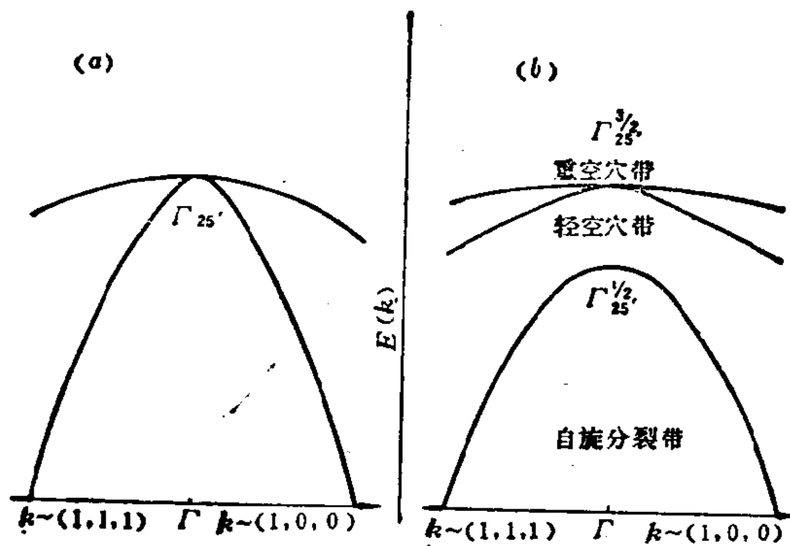


图 7-2 锗、硅价带结构示意图

轻、重空穴带带顶附近的 $E(\boldsymbol{k})$函数为

$$E = E_v(0) - \frac{\hbar^2}{2m}\Big\{ Ak^2 \pm [B^2k^4 +$$

$$C^2(k_x^2k_y^2+k_y^2k_z^2+k_z^2k_x^2)]^{1/2}\Big\} \qquad (7\text{-}22)$$

其中＋号和－号分别对应于轻空穴和重空穴，这个结果形式不同于极值附近的泰勒级数展开式，不是简单地出现 k 的二次项，而是在根号下出现四次项。这反映了在简并带情况不再有简单意义下的有效质量，这时等能面是扭曲的球面．(7-22)式中的系数 A、B、C 皆为无量纲的量，它们的值可以由实验来测量，下面是用回旋共振法测得的 Ge、Si 的数据

	A	B	C
Ge	13.0	8.3	12.5
Si	4.0	1.1	4.1

有了这些数值，可以根据(7-22)式估计某个方向的有效质量。例如[100]方向，$m_\pm^*=-\dfrac{m}{A\pm B}$，[Ge：$-0.21\,m$ 和 $-0.045m$；Si：$-0.34m$ 和 $-0.20m$]，[111]方向，$m_\pm^*=-\dfrac{m}{\mathrm{A}\mp\sqrt{B^2+C^2/3}}$ [Ge：$-0.5m-0.04m$；Si：$-0.71m$，$-0.15m$]。

§7-2　半导体中的杂质

实际半导体中除去与能带对应的共有化状态以外，还存在一定数目的束缚状态．它们由杂质或缺陷(空位，间隙原子，位错)引起的，也就是说电子可以为适当的杂质或缺陷所束缚．正如一般电子为原子所束缚的情况，束缚电子也具有确定的能级，这种杂质能级处在带隙之中(能量处在能带中的电子态，不需要能量就可以转入共有化状态，因此，不可能是稳定的束缚态)，对于实际半导体

的性质起着决定性的作用.

一、施主和受主

根据对导电的影响,杂质态可区分为两种类型:

施主:指杂质在带隙中提供带有电子的能级,如图 7-3(a)的情况,电子由施主能级激发到导带远比由满带激发容易(特别是在能级离导带底很近的情况),因此,主要含施主杂质的半导体,导电往往几乎完全是依靠由施主热激发到导带的电子. 这种主要依靠电子导电的半导体,称为N型半导体.

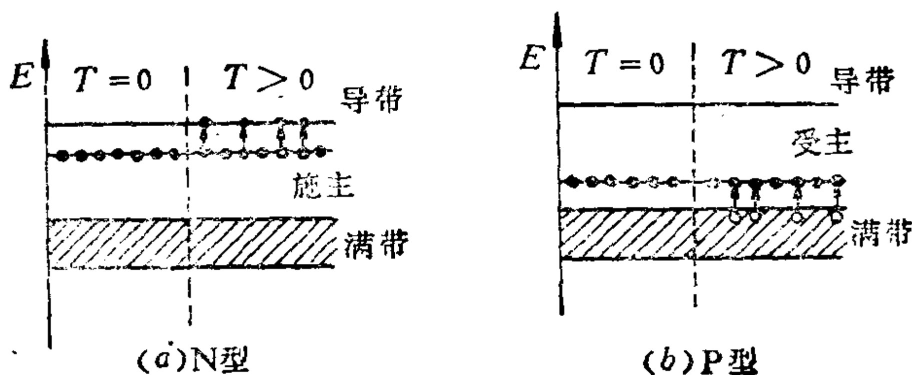


图 7-3 施主和受主

受主:指杂质提供带隙中空的能级,如图 7-3 中(b)的情况. 电子由满带激发到受主能级比激发到导带容易得多,因此,主要含受主杂质的半导体,由于满带中有些电子激发到受主能级而产生许多空穴,则半导体的导电性主要依靠空穴. 这种主要依赖空穴导电的半导体,称为P型半导体.

二、类氢杂质能级

杂质或缺陷为什么能够形成施主或受主能级,以及它们如何束缚电子,其情况是很复杂的. 不同材料、不同杂质,产生束缚态的具体原因可能很不相同. 这里介绍一种最简单的也是实际上最重要的一类杂质能级——类氢杂质能级。在锗、硅、III-V 族化合物等最重要的半导体材料中发现,加入多一个价电子的元素(如在

锗、硅中加入的磷、砷、锑；在 III-V 族化合物中加入 VI 族元素代替 V 族元素），它们成为施主；加入少一个价电子的元素（如在锗、硅中加入的铝、镓、铟，在 III-V 族化合物中加入 II 族元素代替III 族元素），它们成为受主．它们构成施主和受主能级的原理可以这样了解：加入多一个价电子的原子，在填满满带之外尚多余一个电子，同时比原来原子也多一个正电荷，多余正电荷正好束缚多余的电子就如同氢原子一样．对于氢原子有如下的波动方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{7-23}$$

得出能量本征值

$$E_n=-\frac{mq^4}{8\pi^2\hbar^2\varepsilon_0^2 n^2},n=1,2,3,\cdots \tag{7-24}$$

对于基态（$n=1$），E_1 就是氢原子电离能 E_i

$$E_i=-\frac{mq^4}{8\pi^2\hbar^2\varepsilon_0^2}=-13.6\text{eV} \tag{7-25}$$

相应基态波函数为

$$\psi_i(\boldsymbol{r})=Ce^{-r/a_0} \tag{7-26}$$

其 C 为归一化常数，a_0 称为玻尔半径

$$a_0=\frac{4\pi\hbar^2\varepsilon_0}{mq^2}=0.52\text{Å} \tag{7-27}$$

考虑到类氢施主杂质与氢原子的相似性，可以证明，对于导带极值在 Γ 点的简单情况，施主杂质的电子波函数 $\psi_d(\boldsymbol{r})$ 为

$$\psi_d(\boldsymbol{r})=F(\boldsymbol{r})u_0(\boldsymbol{r}) \tag{7-28}$$

其中 $u_0(\boldsymbol{r})$ 是导带底的布洛赫函数，而 $F(\boldsymbol{r})$ 满足

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2-\frac{q^2}{4\pi\epsilon\varepsilon_0 r}\right]F(\boldsymbol{r})=E_d F(\boldsymbol{r}) \tag{7-29}$$

其中 m^* 是导带电子有效质量，ϵ 是半导体材料的相对介电常数．比较(7-23)式与(7-29)式，差别在于(7-29)式中用有效质量 m^* 替换了电子质量 m，由于介电屏蔽，库仑势降低为原来的 $1/\epsilon$，即 q^2

换以 q^2/ε. 因而施主电离能为

$$E_i = -m^*(q^2/\varepsilon)^2/8\pi^2\hbar^2\varepsilon_0^2 \tag{7-30}$$

与氢原子电离能相比较，施主态的电离能只有氢原子电离能的 $m^*/m\cdot(1/\varepsilon)^2$. 由于 $m^*<m$，ε 远大于 1 (Ge:16, Si:12, GaAs: 12.58) 施主束缚能只有百分之几电子伏的数量级. 我们注意，在这里电子电离意味着电子摆脱施主束缚而在导带中运动，因此，施主能级应在导带底(以下用 E_- 表示)之下，能量差就是以上所讨论的电离能 E_i. 给予施主电子以 E_i 大小的能量，就可以使它激发到导带，如图 7-4(a)所示.

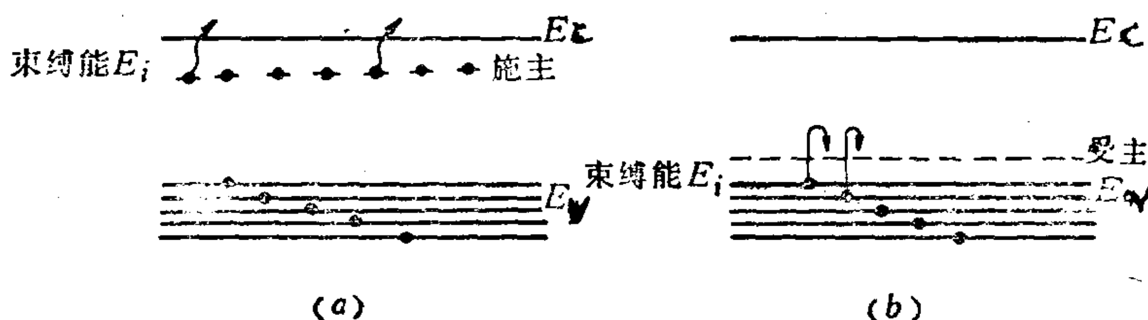


图 7-4 施主和受主电离能

由于(7-23)式和(7-29)式的相似性，方程(7-29)的基态波函数可以写成

$$F(\mathbf{r}) = C'e^{-r/a} \tag{7-31}$$

其中

$$a = \frac{4\pi\hbar^2\varepsilon\varepsilon_0}{m^*q^2} \tag{7-32}$$

与氢原子的 a_0 相比增大了 $\frac{m}{m^*}\epsilon$ 倍，因此 a 远大于 a_0，大约有几十 Å 左右，也就是说类氢施主波函数是相当扩展的.

加入少一个价电子的原子而构成受主的原因是相似的. 由于要填满原来的电子结构(如 III 族元素在锗、硅中要与四个近邻

原子组成四个共价键)，必须加入一个电子这样就使得杂质处多了一个负电荷，同时满带中取去了一个电子，亦即多了一个空穴. 这个空穴可以被杂质的负电荷所束缚，亦类似氢原子的情形，只是正负电荷对调了. 这样一个束缚的空穴相当于图 7-3 (b) 所示的受主能级(位于满带顶E_+以上E_i处)，这是因为，空穴电离意味着产生一个在满带中自由运动的空穴，在能带中这相当需用能量 E_i 才能使满带顶一个电子激发到受主能级而在满带顶 E_V 留下一个自由空穴. 由于典型半导体材料价带结构比导带复杂，类氢受主能级的理论比施主能级也要复杂些.

按以上方式所形成的施主和受主，称为类氢杂质能级. 它们的束缚能很小，因此，对于产生电子和空穴特别有效，它们往往是在这些材料中决定导电性的主要杂质. 由于这类杂质束缚能很小，施主(受主)能级很靠近导带(价带)，又称为浅能级杂质.

三、深能级杂质

在半导体中有些杂质和缺陷在带隙中引入的能级较深，图 7-5 中画出了硅中金的深能级，金在导带以下 0.54 eV处有一个受主能级，在价带以上 0.35 eV有一个施主能级. 这是深能级杂质的典型例子. 深能级杂质大多是多重能级，Au 在硅中就是两重能

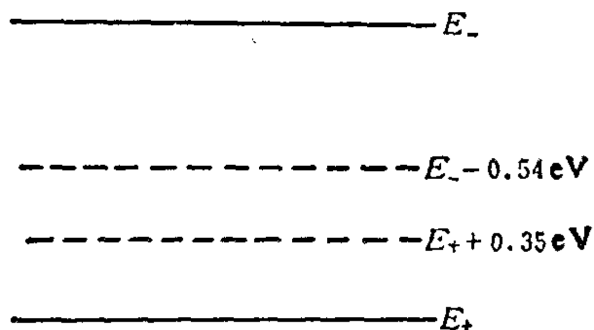


图 7-5 硅中金能级

级. 它反映杂质可以有不同的荷电状态，在这两个能级中都没有电子填充的情况下，金杂质是带正电的；当受主能级上有一个电子

而施主能级空着的情况，金杂质是中性的；当金杂质施主能级与受主能级上都有电子的情况下，金杂质是带负电的.

深能级杂质的附加势能，不是象类氢杂质的介电屏蔽库仑作用那样的长程势，而是作用距离仅为一两个原子间距的短程势. 其理论分析比之类氢杂质复杂.

深能级杂质和缺陷在半导体中起着多方面的作用，例如：它可以是有效的复合中心，而使载流子的寿命大大降低；它可以成为非辐射复合中心，而影响发光效率；它可以作为补偿杂质，而大大提高材料的电阻率.

§ 7-3　半导体中电子的费米统计分布

已经多次提到，由杂质和满带激发电子，而使导带产生电子或使满带产生空穴，这些电子和空穴致使半导体导电，常统称为载流子. 根据费米统计的一般理论，成功地阐明了载流子激发的定量规律.

一、半导体载流子的近似玻耳兹曼统计

半导体中的电子和金属中的一样，遵从费米分布的一般规律，然而具体情况有很大不同. 在金属中，电子处于简并化的状态，费米能级 E_F 在导带中间，在 E_F 以下能级几乎完全为电子填满. 而在一般半导体中(杂质不是太多的情况)，E_F 位于带隙内(E_F 位置具体怎样确定，见后面的讨论)，而且距离导带底 E_-，或满带顶 E_+ 的距离往往比 k_BT 大很多：

$$E_- - E_F \gg k_BT,\ E_F - E_+ \gg k_BT \tag{7-33}$$

导带电子在导带各能级的分布几率：

$$f(E)=\frac{1}{e^{(E-E_F)/k_BT}+1}$$

由于

$$E-E_F > E_- - E_F \gg k_BT$$

则分母中指数项远大于 1,因此近似地有

$$f(E)\approx e^{-(E-E_F)/k_BT} \tag{7-34}$$

这表明导带中电子很接近经典的玻耳兹曼分布. $f(E)\ll 1$ 说明,和金属的简并化情况很不相同,在导带中的能级,平均讲,电子占据几率是很小的.

满带中空穴的情况也很类似. 满带能级为空穴占据的几率,也就是不为电子所占据的几率,可以写成

$$1-f(E)=1-\frac{1}{e^{(E-E_F)/k_BT}+1}$$

$$=\frac{e^{(E-E_F)/k_BT}}{e^{(E-E_F)/k_BT}+1}=\frac{1}{1+e^{(E_F-E)/k_BT}}$$

由于 $E_F-E>E_F-E_+\gg k_BT$

所以 $1-f(E)\approx e^{-(E_F-E)/k_BT}$

因为空穴所占状态的 E 愈低,表示能量愈高,所以上式正说明空穴几率随能量增加按玻耳兹曼统计的指数规律减少.

图 7-6 的分布函数图线和能带的位置对比,说明了半导体中电子和空穴基本上按玻耳兹曼统计分布,和金属简并化情况完全不同. 导带能级和满带能级都远远离开 E_F,所以导带接近于空的,满带接近充满(空穴很少).

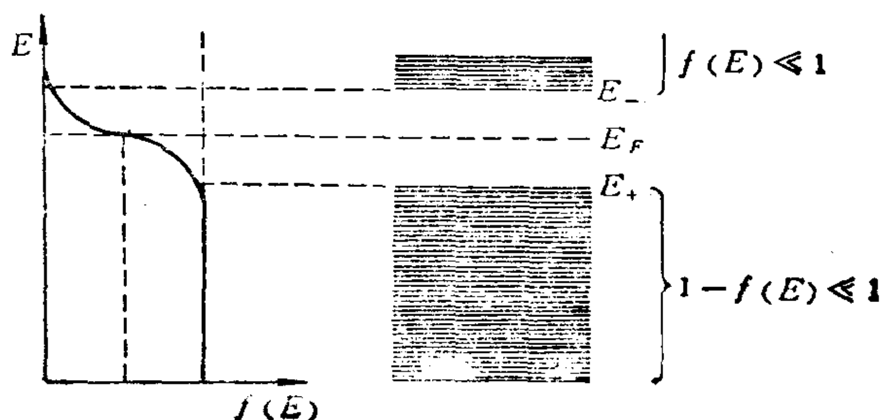


图 7-6 费米分布函数

二、E_F 和载流子浓度

导带底附近的电子和满带顶附近的空穴如果可以用简单的有效质量m^*_-和m^*_+描述，则可以直接引用自由电子的能态密度公式（第四章（4-75）式）写出导带底和满带顶附近的能态密度如下，

$$N_-(E)=\frac{4\pi(2m_-^*)^{3/2}}{h^3}\sqrt{(E-E_-)} \tag{7-35}$$

$$N_+(E)=\frac{4\pi(2m_+^*)^{3/2}}{h^3}\sqrt{(E_+-E)} \tag{7-36}$$

由于电子和空穴的几率随能量 $E-E_-$和E_+-E 按玻耳兹曼规律迅速减少，它们主要集中在导带底和满带顶附近 k_BT范围之内，因此可以用上面的能态密度直接计算电子和空穴浓度：

$$\begin{aligned} n&=\int_{E_-}^{\infty} f(E)N_-(E)dE \\ &=\frac{4\pi(2m^*_-)^{3/2}}{h^3}\int_{E_-}^{\infty} e^{-(E-E_F)/k_BT} \\ &\quad\sqrt{(E-E_-)}dE \\ &=\frac{4\pi(2m_-^*)^{3/2}}{h^3}e^{-(E_--E_F)/k_BT} \\ &\quad\int_{E_-}^{\infty} e^{-(E-E_-)/k_BT}\sqrt{(E-E_-)}dE. \end{aligned}$$

令

$$\xi=\frac{E-E_-}{k_BT}$$

$$\begin{aligned} n&=\frac{4\pi(2m^*_-k_BT)^{3/2}}{h^3}e^{-(E_--E_F)/k_BT}\int_0^{\infty}\xi^{1/2}e^{-\xi}d\xi \\ &=\frac{2(2\pi m^*_-k_BT)^{3/2}}{h^3}e^{-(E_--E_F)/k_BT} \end{aligned}$$

常引入有效能级密度

$$N_-=\frac{2(2\pi m^*_-k_BT)^{3/2}}{h^3} \tag{7-37}$$

把 n 写成

$$n=N_-e^{-(E_--E_F)/k_BT} \tag{7-38}$$

这个式子说明导带电子数就如同在导带底E_-处的 N_-个能级所应含有的电子数. 同样我们可由

$$p=\int_{-\infty}^{E_+}(1-f(E))N_+(E)dE$$

得 $$p=N_+e^{-(E_F-E_+)/k_BT} \tag{7-39}$$

$$N_+=\frac{2(2\pi m^*_+k_BT)^{3/2}}{h^3} \tag{7-40}$$

(7-38)和(7-40)两个式子把费米能级的位置和载流子密度很简单地联系了起来,对讨论半导体问题是很重要的.

把两式相乘消去E_F得到

$$np=N_-N_+e^{-(E_--E_+)/k_BT} \tag{7-41}$$

这个式子告诉我们,一个半导体中导带电子越多,空穴就必然越少;或者,空穴越多,则电子就越少. 例如,一个N型半导体,施主越多,电子越多,那末空穴就越少.

三、杂质激发

设想N型半导体主要含一种施主,能级位置为E_D,施主浓度为N_D. 在足够低的温度下,载流子将主要是由施主激发到导带的电子. 在这种情况下,导带中电子数目显然和空的施主能级数目相等. 因此

$$\begin{aligned}n&=N_D[1-f(E_D)]\\&=N_D\left[\frac{e^{(E_D-E_F)/k_BT}}{e^{(E_D-E_F)/k_BT}+1}\right]\\&=N_D\left[\frac{1}{1+e^{(E_F-E_D)/k_BT}}\right]\end{aligned}$$

应用(7-38)消去E_F,有

$$n=\frac{N_D}{1+\dfrac{n}{N_-}e^{(E_--E_D)/k_BT}}$$

其中(E_--E_D)代表导带底施主能级的能量差,显然它就是施主

的电离能

$$E_i = E_- - E_D$$

代入到上式，把分母乘到左边即得到 n 的二次方程：

$$\frac{1}{N_-} e^{E_i/k_B T} n^2 + n = N_D$$

其解为

$$n = \frac{-1 \pm \left[1 + 4\left(\frac{N_D}{N_-}\right) e^{E_i/k_B T}\right]^{1/2}}{\frac{2}{N_-} e^{E_i/k_B T}}$$

由于 n 必须是正数，两个根中应取加号的那个根. 上式完全确定了导带电子随温度如何变化. 在 T 很低，$k_B T$ 比 E_i 小很多时，括号内指数项远大于 1，则

$$n \approx \frac{2\left(\frac{N_D}{N_-}\right)^{1/2} e^{E_i/2k_B T}}{\frac{2}{N_-} e^{E_i/k_B T}} = (N_- N_D)^{1/2} e^{-E_i/2k_B T} \quad (7\text{-}42)$$

这个极限相当于只有很少部分施主电离的情况. 因为在室温，$k_B T = 0.026$ eV，在许多电离能在 0.01 eV以上的材料中，即使是在室温甚至更高的温度，热激发到导带电子数基本上符合上式，即主要按指数关系随温度升高.（注意，N_- 与 $T^{3/2}$ 成正比，并不是常数）. 下节将看到，霍耳效应的测量可以直接确定载流子浓度，分析它和温度的变化是实验上确定 E_i 的一种基本方法.

由于 N_- 和 $T^{3/2}$ 成正比，温度足够高时，

$$\frac{N_D}{N_-} e^{E_i/k_B T} \ll 1$$

将 n 的表达式中平方根展开为级数得

$$n=\frac{-1+\left[1+2\left(\frac{N_D}{N_-}\right)e^{E_i/k_BT}+\cdots\right]}{\frac{2}{N_i}e^{E_i/k_BT}}\approx N_D \qquad (7\text{-}43)$$

说明在这种情况下，导带电子数将接近于施主数，即施主几乎完全电离.

在受主浓度为N_A的P型半导体中，根据完全相似的分析可以马上得到类似的结果

$$p=\frac{-1+\left[1+4\left(\frac{N_A}{N_+}\right)e^{E_i/k_BT}\right]^{1/2}}{\frac{2}{N_+}e^{E_i/k_BT}} \qquad (7\text{-}44)$$

E_i表示受主的电离能. 在足够低的温度下

$$p=\sqrt{N_AN_+}\;e^{-E_i/2k_BT} \qquad (7\text{-}45)$$

四、本征激发

在足够高的温度，由满带到导带的电子激发（称为本征激发）将成为主要的. 本征激发的特点是在每产生一个电子的同时将产生一个空穴. 因此，在本征激发为主的情况下，

$$n\approx p$$

代入前面得到的一般关系式(7-41)得到

$$\begin{aligned} n\approx p&=\sqrt{N_-N_+}\;e^{-(E_--E_+)/2k_BT}\\ &=\sqrt{N_-N_+}\;e^{-E_g/2k_BT} \end{aligned} \qquad (7\text{-}46)$$

其中

$$E_g=E_--E_+ \qquad (7\text{-}47)$$

表示带隙宽度. 由于E_g比以前讨论的杂质电离能E_i往往大很多，因此，本征激发随温度上升更为陡峻. 在这个范围，测量和分析载流子随温度的变化，可确定带隙宽度.

§ 7-4 电导和霍耳效应

在一般电场情况下，半导体导电也服从欧姆定律，电流密度与电场成正比：

$$j=\sigma E \tag{7-48}$$

由于半导体可以同时有电子和空穴，而且它们的浓度随样品不同和温度的变化，可以有很大的变化．因此，分析半导体往往把电导率与电子和空穴数目的关系写出来

$$\sigma=nq\mu_{-}+pq\mu_{+} \tag{7-49}$$

其中 μ_{-} 和 μ_{+} 分别称为电子和空穴迁移率．代入(7-48)得

$$j=nq(\mu_{-}E)+pq(\mu_{+}E).$$

由此可看到，μE 表示在电场作用下载流子(电子和空穴)沿电场方向漂移的平均速度，迁移率表示单位电场下载流子的平均漂移速度．在杂质激发的范围，主要是一种载流子导电，则

$$\sigma=\begin{cases}nq\mu_{-} & (\text{N 型})\\ pq\mu_{+} & (\text{P 型})\end{cases} \tag{7-50}$$

由于载流子漂移运动是电场加速和不断碰撞(散射)的结果，迁移率一方面决定于有效质量(加速作用)，另一方面决定于散射几率．迁移率的大小在实际问题中是很重要的．一些离子晶体的 μ 只有几个最多几十个厘米^2/伏·秒，锗和硅的 μ 一般为 1000 厘米^2/伏·秒的数量级．有效质量决定于能带结构，有些金属化合物(如 InSb，GaAs)的电子有效质量只有电子质量的 1/100 左右，迁移率可达到几十万厘米^2/伏·秒．散射可以是由于晶格振动，也可以是由于杂质．在较高的温度晶格散射是主要的，它随温度增加而增加，杂质散射在低温下成为主要的．图 7-7 是测量不同锗样品电导率随温度变化的结果．我们看到不同的样品在较低温度方面 σ 是不同的．这是由于在杂质激发的范围，载流子数目随

所含杂质情况不同而不同．在高温各样品的 σ 趋于一致，表明本征激发已成为主要的，载流子只决定于材料能带情况，与杂质无关．值得注意的是在中间的温度，当温度升高时 σ 反而下降．这是由于在这一范围内，杂质已基本上全部电离，因此载流子数目已不大增加，而晶格散射随温度加强．使得迁移率下降．

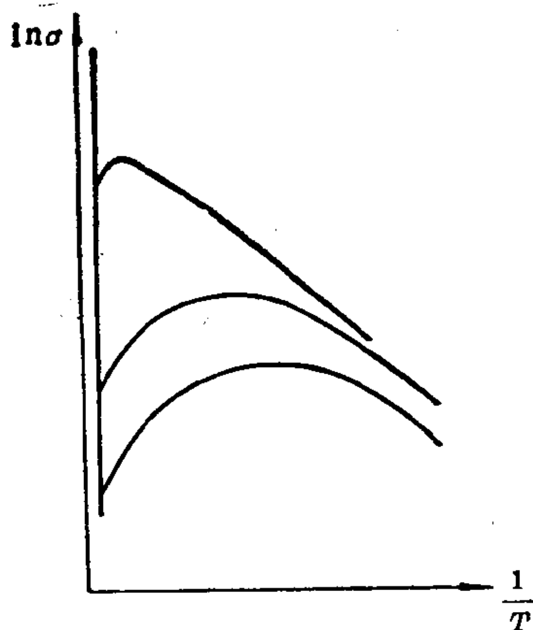


图 7-7 锗的电导率和温度关系

虽然电导率的实验测量已经广泛为测定半导体材料规格（例如由电导率的大小估计施主或受主的数目）和研究半导体的基本方法，但由于 σ 中包含了各种因素，仅仅依靠电导的测量作深入的分析就受到很大的限制．霍耳效应原来是在金属中发现的，但在半导体中这个效应更为显著，而且能对于半导体的分析提供特别重要的依据．因此，结合半导体的研究，霍耳效应的研究有了很大的发展．可以粗浅地说明霍耳效应如下：半导体片放置在 xy 平面内，电流沿 x 方向，磁场垂直于片而沿 z 方向．如果是空穴导电，它们沿电流方向运动，受到磁场的洛伦兹偏转力

$$q\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}$$

方向是沿 $-y$ 方向，使空穴除 x 方向运动外还产生向 $-y$ 的运动．这种横向运动将造成片两边电荷积累如图 7-8，从而产生一个沿 y 方向的电场 E_y．在实际测量的稳定情况中，E_y 的横向力恰足以抵消磁场的偏转力

$$qE_y=q(v_xB_z)$$

因为电流密度为

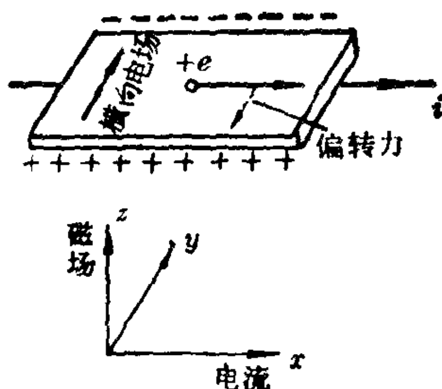


图 7-8 霍耳效应

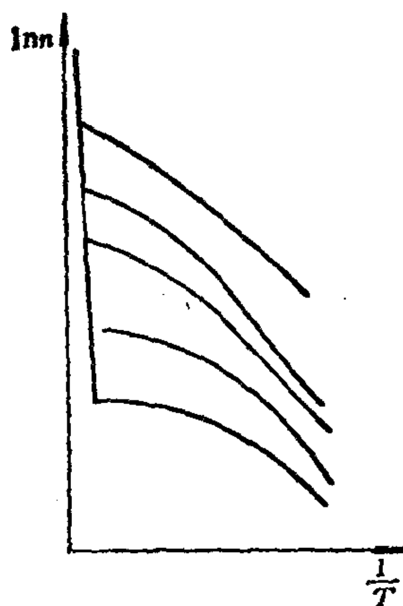


图 7-9 电子浓度与温度

$$j_x = pqv_x$$

所以

$$E_y = \frac{1}{pq} j_x B_z \tag{7-51}$$

系数 $R = 1/pq$ 称为霍耳系数. 如果是 N 型导电,情况是类似,只是电场沿 $-y$ 方向.

$$E_y = -\frac{1}{nq} j_x B_z \tag{7-52}$$

因此霍耳系数是负值.

由于霍耳系数与载流子数目成反比,因此半导体的霍耳效应比金属强得多. 由霍耳系数的测定可以直接测得载流子密度. 而且,从它的符号可以确定是空穴还是电子导电. 图 7-9 是根据电导和霍耳效应测量所得到的几个不同 N 型锗样品中电子数与温度的关系曲线. 在较低温度,各样品图线不同,相当于杂质激发的范围. 在中间一段曲线基本上是平的,相当于温度已足使施主基

本上全部电离，但本征激发还不显著．从图线和统计理论的结果做仔细的比较可以得到关于带隙宽度、杂质电离能、杂质浓度等基本数据．

§ 7-5 非平衡载流子

半导体中有两种载流子：电子和空穴， 对很多半导体问题来说，这是十分重要的．N型半导体中主要依靠电子导电，但是，同时还存在少量空穴，在这种情况下，电子称为多数载流子（简称多子），空穴则称为少数载流子（简称少子）．而在P型半导体中，则空穴是多子，电子是少子．在热平衡时，单位体积中有一定数目的电子 n_0 和一定数目的空穴 p_0，（凡有必要与非平衡情况相区别时，我们用下角标“0”表示平衡值）．在§7-3节讨论的就是热平衡情况，n_0 和 p_0 需要满足(7.41)式

$$n_0p_0=\sqrt{N_+N_-}e^{-E_g/k_BT}$$

称为热平衡条件．但是在外界作用下，有可能使电子浓度 n 和空穴浓度 p 偏离平衡值．前面提到的本征光吸收产生电子-空穴对就是一个例子．$\Delta n=n-n_0$，$\Delta p=p-p_0$ 代表超出热平衡的多余的载流子，称为非平衡载流子．在通常情况下，由于电中性要求，非平衡电子和非平衡空穴浓度相等 $\Delta n=\Delta p$．在图 7-10 中虚线

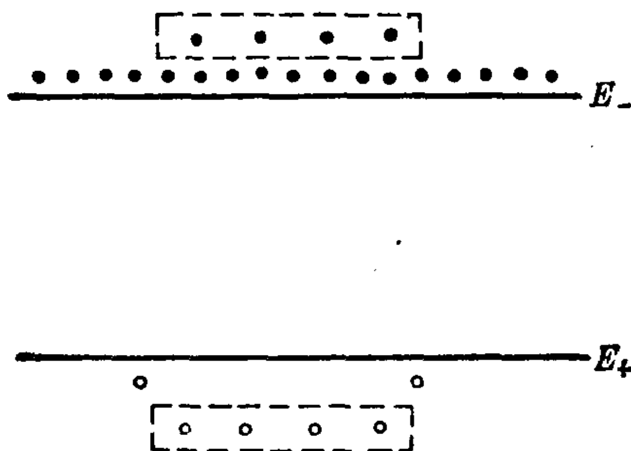


图 7-10 非平衡载流子示意图

的框中示意表示非平衡载流子.

非平衡载流子在数目上对于多子和少子的影响显然是不同的. 多子的数量一般很大,非平衡载流子通常不会对它的数目产生显著的影响. 但对少子来说,数量的变化十分显著. 例如室温下 $n_0=2\times10^{15}\mathrm{cm}^{-3}$ 的N型硅中,空穴浓度只有 $10^5\mathrm{cm}^{-3}$. 若引入 $10^{10}\mathrm{cm}^{-3}$ 的非平衡载流子,虽然电子浓度的变化微不足道,但空穴浓度却增加了几个数量级. 因此,我们在讨论非平衡载流子时,常常最关心的是非平衡少数载流子.

一、非平衡载流子的复合和寿命

非平衡载流子会自发地发生所谓复合,导带电子落回价带,使一对电子和空穴消失,这是一个由非平衡恢复到平衡的自发过程. 我们知道,所谓的热平衡,实际上是电子-空穴对不断产生和复合的动态平衡. 当存在有非平衡载流子时,这种动态平衡被破坏了,例如:电子、空穴浓度高于热平衡时,复合率将大于产生率,其净复合率=复合率-产生率,就是非平衡载流子的复合率. 在最简单情况,非平衡载流子复合以一个固定的几率发生,单位时间、单位体积复合的数目可以写成

$$\text{非平衡载流子复合率}=\frac{\Delta n}{\tau} \tag{7-53}$$

如果在恒定光照下保持一定的非平衡载流子浓度 $(\Delta n)_0$ 和 $(\Delta p)_0$ 在光照撤去后,它将按下列方程逐渐消失:

$$\frac{d\Delta n}{dt}=-\frac{\Delta n}{\tau} \tag{7-54}$$

它的解是

$$\Delta n=(\Delta n)_0 e^{-t/\tau} \tag{7-55}$$

可见在光照撤去后,非平衡载流子是随时间按指数衰减. τ 描述了非平衡载流子平均存在时间,常称为非平衡载流子的寿命.

光照产生非平衡载流子的一个直接的表现是光电导现象,即

光照可以使半导体的电导率明显的增加. 对于光电导现象,τ的重要性是明显的,它决定着变化光照下,光电导反映的快慢. 如果两个光讯号之间间隔时间小于τ,那末,第一个信号还未消除时就来了第二个信号,使得它们不能分开. 另外,τ越大,光电导的效应显然将愈强,因为产生一个非平衡载流子只在τ时间内增加电导的作用. τ愈大,产生一个非平衡载流子,对增加电导的效果愈大. 同时,可以通过测量光电导的衰变确定非平衡载流子的寿命.

实际证明,τ的大小与材料所含的杂质与缺陷有关,所以同一种材料,如制备,加工的工艺条件不同,τ可以有很大差别. 实验和理论分析证明,这是由于电子由导带落回价带往往主要是通过深能级杂质,电子先落入一个空的杂质能级,然后再由杂质能级落入价带中的空穴. 有些深能级杂质在促进复合作用上特别有效,成为主要决定寿命的杂质,被称为复合中心.

二、非平衡载流子的扩散

在金属导体和一般半导体的导电中,载流子都是依靠电场的作用而形成电流,称为漂移电流. 但是,半导体中的载流子还可以形成另一种形式的电流,叫做扩散电流. 扩散电流的产生是因载流子浓度不均匀而造成的扩散运动. 对于非平衡少数载流子来说,扩散往往成为主要的运动形式. 在通常情况下,少子的数量极少,与多子相比,漂移电流是微不足道的. 但在有了非平衡载流子可以不破坏电中性而形成载流子浓度的变化,从而形成显著的扩散电流. 下面讨论一个最简单的情况,以便介绍非平衡少数载流子扩散运动的基本特点.

考虑一个一维稳定扩散的情况. 譬如以均匀光照射半导体表面,而且光在很薄的一层内被吸收. 光产生的非平衡少数载流子通过扩散向体内运动,一边扩散,一边复合. 在稳定光照下,将在半导体内建立起稳定的非平衡载流子分布,如图 7-11 所示意.

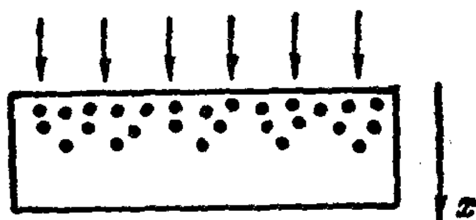


图 7-11　光产生的非平衡载流子分布

扩散运动是微观粒子热运动的结果，它遵从的规律是

$$扩散流密度 = -D\frac{dN}{dx} \tag{7-56}$$

扩散流密度是指单位时间，由于扩散运动通过单位横截面积的载流子的数目．(7-56)式表明，载流子扩散流密度正比于载流子浓度变化梯度 dN/dx，比例系数 D 称为扩散系数，负号表明扩散运动总是从浓度高的地方流到浓度低的地方．(7-56)式乘上载流子的电荷，就是扩散电流密度．

非平衡少数载流子边扩散边复合，形成稳定分布，其浓度分布满足连续方程

$$\frac{d}{dx}\left(-D\frac{dN}{dx}\right)-\frac{N}{\tau}=0 \tag{7-57}$$

第一项表示因扩散造成的积累，第二项表示因复合而造成的损失．其中 N 表示非平衡少子浓度．方程的普遍解为

$$N = Ae^{-x/L}+Be^{+x/L}$$

式中

$$L=\sqrt{D\tau}$$

如果考虑到边界条件：$x=0, N=N_0; x\to\infty, N\to 0$，有

$$N(x)=N_0e^{-x/L} \tag{7-58}$$

表明表面产生的非平衡少子在边扩散，边复合的过程中随距离增加而指数衰减，L 标志着非平衡载流子深入样品的平均距离，称为

扩散长度.

由(7-56)式可以得到扩散流密度等于

$$j = N_0 \frac{D}{L} e^{-x/L} \tag{7-59}$$

在 $x=0$ 的边界处,扩散流密度为 $N_0 D/L$. 因为 N_0 就是边界处的非平衡载流子浓度,所以这个扩散流密度就好像是这些载流子全部以速度 D/L,运动而产生的,固有时把 D/L 称为扩散速度.

§ 7-6 PN 结

PN 结是很多半导体器件的核心. 在一块半导体材料中,如果一部分是N型区,一部分是P型区,在N型区和P型区交界面处就形成PN结. PN结作为半导体特有的物理现象,一直受到人们的重视.

PN 结最简单的性质是具有单向导电性. 就是当PN结的P型区接电源正极,N型区接电源负极,PN结通过较大的电流,并且电流随着电压的增加而很快增长,称PN结处于正向. 反之,如果P型区接电源负极,N型区接正极,则电流很小,而且电压增加时电流趋于"饱和",称PN结处于反向,这种单向导电性可以用PN结的电流-电压关系表示,如图 7-12 所示.

一、平衡 PN 结势垒

在§7-3节中我们看到,电子和空穴浓度分别决定于费米能级 E_F 与导带底 E_- 和价带顶 E_+ 的距离

$$n = N_- e^{-(E_- - E_F)/k_B T}$$

$$p = N_+ e^{-(E_F - E_+)/k_B T}$$

对于N型半导体,在杂质激发的范围,电子的浓度远大于空穴,因此 E_F 应在带隙的上半部,接近导带;而在P型半导体,空穴浓度

远多于电子，E_F 应在带隙下半部，接近于价带。

在讨论金属的接触电势差时，我们已经看到，接触电势差产生的原因是由于不同金属费米能级高低的不同，因而引起电子的流动，在接触面两方形成正负电荷积累。这个偶极层形成的电势差（接触电势差）使电子在两方的静电势能差别正好抵消原来费米能级的差别。在半导体内部，如果一部分为N型，另一部分为P型，由于N型区和P型区费米能级高低不同，与金属接触的情况相似，在交界的PN结处引起电荷积累，形成一定的接触电势差。

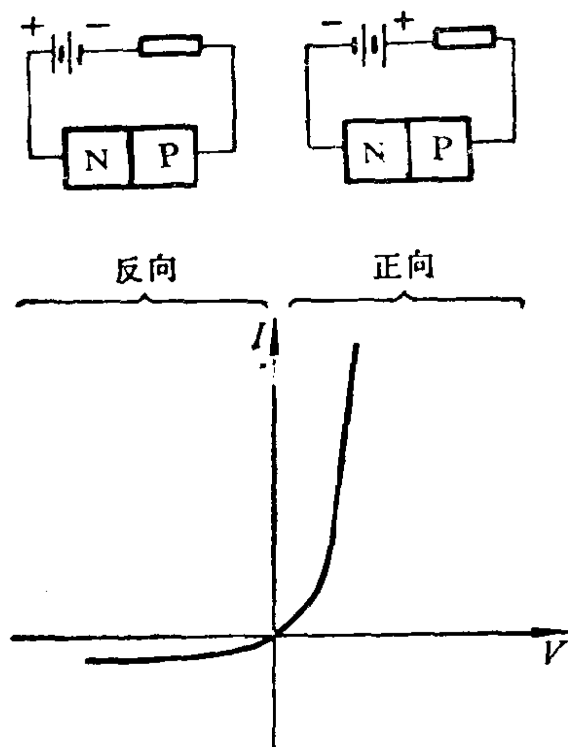


图 7-12　PN 结的单向导电性

这种情况在能带图中的反映如图 7-13 所示。接触电势差使P型相对于N型具有负的电势 $-V_D$。在P型区电子静电势能提高 qV_D，表现在P型区整个电子能级向上移动 qV_D，恰好补偿 E_F 原来的差别，即

$$qV_D=(E_F)_N-(E_F)_P$$

使两边 E_F 拉平。由于半导体中的载流子浓度远小于金属，因而在PN结处形成空间电荷区，空间电荷区的宽度通常是微米数量级。图(7-13)中能带弯曲处相当于PN结的空间电荷区，其中存在强的电场，对N型区电子或P型区空穴来说都是一个"势垒"，高度为 qV_D。

以上是就一般统计平衡规律所得到的结论。如果从载流子的

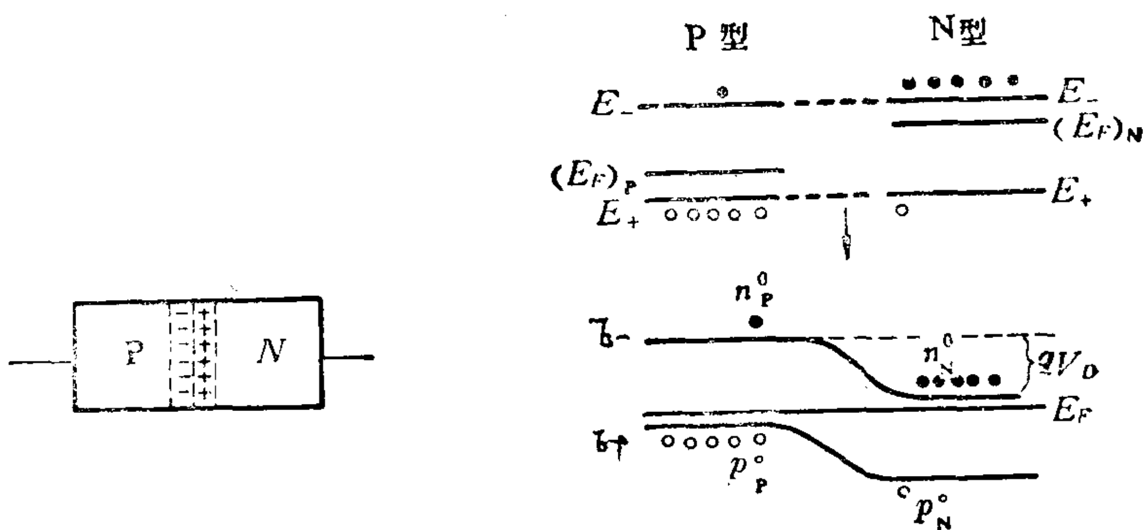


图 7-13 PN 结势垒

平衡来看，势垒电场恰好能阻止浓度大的N型区电子向P区扩散. 对于空穴来讲，由于电荷符号和电子相反，PN 结的势垒也正好阻止空穴由浓度高的P型区向密度低的N型区扩散. 势垒区中的电场称为自建场，它是由N区指向P区，在平衡PN结中恰好有载流子的扩散和漂移运动的相对平衡.

以上的平衡关系表现在P型区和N型区电子的浓度正好符合玻尔兹曼关于粒子在势能场中浓度分布的规律. 因为

$$n = N_-\exp\left[\frac{-(\text{导带底和 } E_F \text{ 的距离})}{k_B T}\right]$$

从图 7-13 的能带图中可以看出，在N型区和P型区，导带底和 E_F 的距离相差 qV_D，因此根据上式有：

$$\frac{n_P^0}{n_N^0} = e^{-qV_D/k_BT} \tag{7-60}$$

其中 n_P^0 和 n_N^0 分别表示P型区为N型区热平衡的电子浓度，qV_D 是电子在两处势能的差别. 同样由 E_F 和价带顶的距离可以看到，在N型区空穴浓度 p_N^0 和P型区空穴浓度 p_P^0 之比也符合玻耳兹曼关系

$$\frac{p_N^0}{p_P^0}=e^{-qV_D/k_BT} \tag{7-61}$$

二、PN 结的正向注入

当 PN 结加有正向偏压时(P 区为正电压)，外加电压使空间电荷区中的电场减弱，打破了漂移运动和扩散运动的相对平衡．在这种情况下，将源源不断地有电子从N型区扩散到P型区，有空穴从P型区扩散到N型区，成为非平衡载流子，这种现象称为PN结的正向注入．

在 PN 结加有正向偏压 V 时势垒高度降低为$q(V_D-V)$，如图 7-14 所示意

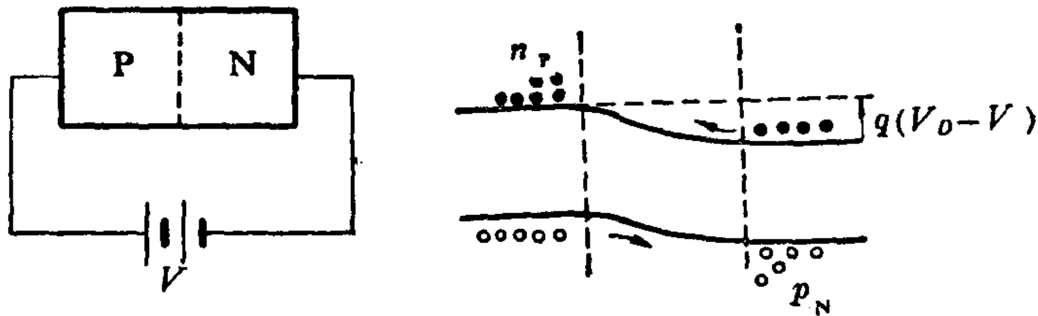


图 7-14　正向 PN 结势垒

这时由于正向注入，使P型区边界上电子浓度提高到一个新的数值，我们用 n_P 表示，n_P 可近似地用玻耳兹曼规律由 n_N^0 计算如下

$$n_P=n_N^0e^{-q(V_D-V)/k_BT} \tag{7-62}$$

和原来平衡时浓度(7-60)比较，得到

$$n_P=n_P^0e^{qV/k_BT} \tag{7-63}$$

即由于外加电压使边界处电子积累，浓度提高了 e^{qV/k_BT} 倍．边界处的非平衡载流子浓度为

$$n_P-n_P^0=n_P^0(e^{qV/k_BT}-1) \tag{7-64}$$

在这里正向注入的非平衡载流子边复合，边扩散形成的电流与

§7-5 节讨论的一维稳定扩散的例子是相类似的，直接利用(7-59)式的结果，有

$$\text{电子扩散流密度} = n_{\rm P}^0(e^{qV/k_BT}-1)D_n/L_n \tag{7-65}$$

其中 D_n 和 L_n 为电子的扩散系数和扩散长度. 乘以电子电荷可得注入到 P 区的电子电流密度 j_n

$$j_n = -q\frac{D_n}{L_n}n_{\rm P}^0(e^{qV/k_BT}-1) \tag{7-66}$$

用类似的方法分析在N区边界空穴的积累和向N区内部边扩散，边复合的运动，可以得到空穴的扩散电流密度

$$j_p = -qD_p/L_p\, p_{\rm N}^0(e^{qV/k_BT}-1) \tag{7-67}$$

其中 D_p、L_p 为空穴的扩散系数和扩散长度. 因此，通过单位面积 PN 结的总电流，可以由(7-66)和(7-67)相加得到

$$j = -j_0(e^{qV/k_BT}-1) \tag{7-68}$$

其中

$$j_0 = q\left(\frac{D_n}{L_n}n_{\rm P}^0 + \frac{D_p}{L_p}p_{\rm N}^0\right) \tag{7-69}$$

由(7-68)和(7-69)可知，PN 结电流与少子浓度成正比，若 PN 结中N型区掺杂浓度远大于P型区，则N型区中少数载流子浓度将远小于 P 型区，这时的PN结电流中将以电子电流为主. 由(7-68)式还可以看出当正向电压增加时电流将很快地增长.

三、PN 结的反向抽取

当 PN 结外加反向偏压时(P 区接电源负极)，外加电压使空间电荷区中电场增强，载流子的漂移运动超过了扩散运动. 这时N型区中的空穴一旦到达空间电荷区边界，就要被电场拉向 P 区，P 区中的电子一旦到达空间电荷区边界，也要被电场拉向N区，常称这种现象为 PN 结的反向抽取作用，它们构成了 PN 结的反向电流。

当 PN 结外加反向偏压 $V=-V_r$ 时，势垒增高成 $q(V_D+V_r)$，

与(7-63)式相类似，P区边界处的电子浓度将下降为

$$n_P = n_P^0 e^{-qV_r/k_BT} \to 0 \tag{7-70}$$

也就是说，正向注入使边界少子浓度增加而形成积累，反向抽取使边界少子浓度减少而形成欠缺，这时非平衡载流子浓度是负值。非平衡载流子是负值意味着复合率为负值，实际上表示不断有电子-空穴对产生，PN 结的电流实质上是产生电流。

利用与 PN 结正向注入相同的步骤，可以得到反向电流，写成

$$j = q\left(\frac{D_n}{L_n} n_P^0 + \frac{D_p}{L_p} p_N^0\right)(1 - e^{-qV_r/k_BT})$$

一般 $V_r \gg \frac{k_BT}{q}$，则

$$j = j_0 = q\left(\frac{D_n}{L_n} n_P^0 + \frac{D_p}{L_p} p_N^0\right) \tag{7-71}$$

称为反向饱和电流。把(7-71)的形式变换一下，把 D_n/L_n 和 D_p/L_p 改写成 L_n/τ_n 和 L_p/τ_p，则有

$$j_0 = q\left(\frac{n_P^0}{\tau_n} L_n + \frac{p_N^0}{\tau_p} L_p\right) \tag{7-72}$$

式中 n_P^0/τ_n 和 p_N^0/τ_p 实际上等于 P 型区和 N 型区少数载流子的产生率。(当电子、空穴浓度低于热平衡值时，产生率将大于复合率，因而有净产生率)因为加反向偏压时，边界附近少数载流子浓度几乎为零，非平衡载流子浓度近似为$(-n_P^0)$和$(-p_N^0)$根据(7-53)式，电子产生率

$$\frac{\Delta n}{\tau_n} \cong \frac{-n_P^0}{\tau_n} \tag{7-73}$$

空穴产生率

$$\frac{\Delta p}{\tau_p} = -\frac{p_N^0}{\tau_p} \tag{7-74}$$

因此，反向饱和电流(7-72)式可以看成是厚度为扩散长度的一层内，总的少数载流子产生率乘以电子电荷 q，因此，反向电流就是

由在PN结附近所产生而又有机会扩散到空间电荷区边界的少数载流子形成的．在一般情况下，由于P区中的电子，N区中的空穴都是少数载流子，载流子浓度很小，因而反向电流通常是很小的．但是，如果有外界作用，使达到反向PN结空间电荷区边界的少数载流子浓度很高，这些载流子同样可以被空间电荷区的电场拉向对方，形成大的反向电流．例如：NPN晶体管正向发射结把电子注入到P型区，由于基区宽度W远远小于扩散长度，注入到基区的电子来不及复合就扩散到反向收集结的边界，被反向收集结的抽取作用拉向收集区，这时收集结处于反向大电流状态．这就是晶体管电流放大的物理基础．

§ 7-7 金属-绝缘体-半导体系统和MOS反型层

金属-绝缘体-半导体系统（简称为MIS）的三层结构如图7-15所示．如绝缘层采用氧化物则称为金属-氧化物-半导体系统（简写为MOS）．硅片上生长薄氧化膜后再覆盖一层铝，就是最常见的MOS结构，六十年代以来MIS系统无论在技术应用方面还是在物理研究方面都有着十分特殊的作用．

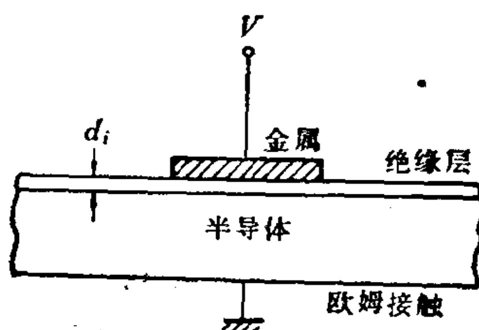


图 7-15 MIS结构

当半导体衬底接地，金属层（常称为栅极）上施加电压时，半导体表面将形成电荷层．以P型半导体衬底为例，当栅极电压为负，它将吸收空穴到半导体表面，使表面形成带正电荷的空穴积累层．当栅压为正，即有从P型半导体表面排斥多数载流子空穴的

作用又有吸引少数载流子电子到半导体表面的作用．当正栅压数值较小时，主要是空穴被赶走而形成带负电荷的耗尽层，这些负电荷是电离的受主．这时虽然亦有电子被吸引到表面，但为数甚少，没有什么影响．通常带负电荷的电离受主屏蔽正栅压引起的电场，需要有一定的厚度，称为空间电荷区厚度 d，d 大约为微米数量级．图 7-16(a)中示意地画出了外电场在空间电荷区逐渐被屏蔽的情况．空间电荷区中存在电场，电场引起电势变化，并使能带弯曲(向下)，形成空穴势垒．如图 7-16 中(b)和(c)所示意．也正是由于存在有空穴的势垒，使空穴浓度减少，形成耗尽层．我们把半导体表面($x=0$)相对于体内($x>d$)的电势差称为表面势，用V_s

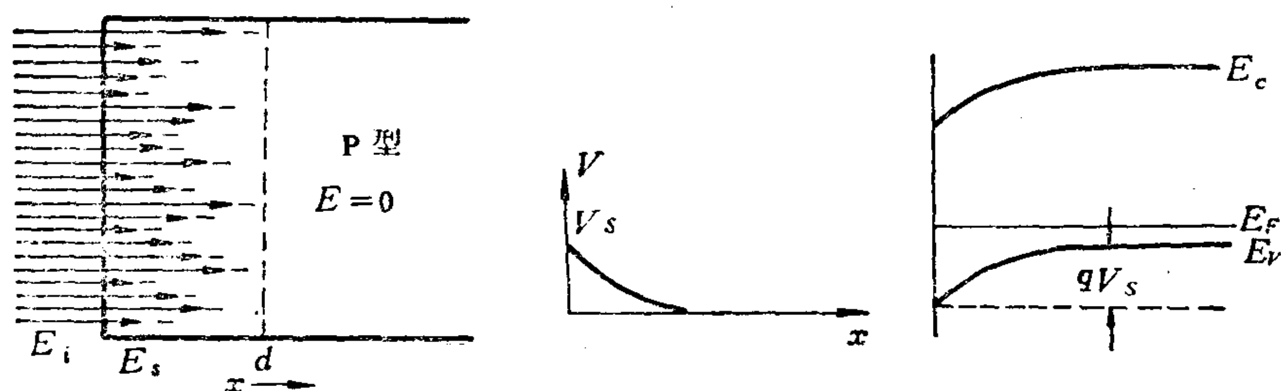


图 7-16 表面耗尽层中的电势分布(b)和能带弯曲(c)

表示，这是一个重要的物理量．当正栅压进一步增大，表面势进一步增加，在表面势足够大时有可能使表面处 E_F 进入带隙上半部，这时在表面电子浓度将超过空穴浓度，从而形成电子导电层，因为其载流子是和体内导电型号相反的，称其为反型层．图 7-17 中示意画出了形成反型层时的能带图．图中 E_i 是所谓本征费米能级，它相当于是一个分界线，当 E_F 在 E_i 之上时，电子浓度大于空穴浓度，当 E_F 在 E_i 之下时，空穴浓度大于电子浓度；$E_F=E_i$ 时电子浓度和空穴浓度相等．在图 7-17 中可以看出由于能带弯曲，使费米能级 E_F 从在体内时处在 E_i 之下，变成在表面时，处在 E_i

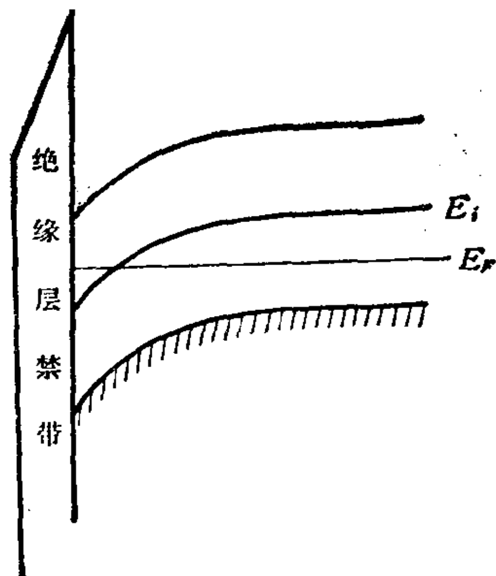


图 7-17　表面反型层能带图

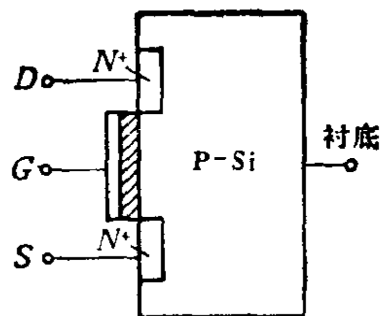


图 7-18　N 沟道 MOS 晶体管

之上，若以 qV_F 表示体内 E_i 与 E_F 之差

$$qV_F=(E_i-E_F)_{体内}$$

形成反型层的条件，一般取为

$$qV_s\geqslant 2\,qV_F$$

这时，表面处的电子浓度增加到等于以至超过了体内的空穴浓度.

从图7-17的表面反型层能带图中，可以看到，对表面反型层的电子来说，一边是绝缘层，它的导带比半导体高许多，另一边是由耗尽层空间电荷区电场形成的势垒. 所以，反型层中的电子，实际上是被限在表面附近能量最低的一个狭窄区域. 因此，反型层有时也称为沟道. P 型半导体的表面反型层是由电子构成的，所以称为 N 沟道.

如果如图 7-18 所示，在 P 型衬底的 MOS 系统中增加两个 N 型扩散区，分别称为源区(用 S 表示)和漏区(用 D 表示)，就是 N 沟道的 MOS 晶体管. 在一般情况下，由于源区和漏区被中间的 P 型区隔开，源和漏之间相当于两个背靠背的 PN 结，因此，在这

种情况下，即使源和漏之间加一定的电压，也没有明显的电流，只有微量的 PN 结反向电流. 但当栅极的正电压超过一定的阈值，P 型硅表面出现反型层（N 型层）把源区和漏区沟通，形成导电沟道，如果这时再在源、漏之间加一定的电压，就会有明显的电流流过. 也就是说，通过控制栅压的极性和数值，可以使 MOS 晶体管分别处于导通或截止的状态；源、漏之间的电流将受到栅压的调制，这就是 MOS 晶体管工作原理的基础，利用这一性质做成的 MOS 集成电路是大规模集成电路中最重要的类型之一.

如前所述，反型层中的电子被限制在一个很窄的势阱之中，如前面图 7-17 所示. 以 z 轴表示垂直界面的方向，电子在平行界面的 x-y 平面内运动是自由的，在 z 方向被限制在沟道内，而发生典型的量子化现象，即在 z 方向形成一系列量子能级 E_0，E_1 ……如图 7-19 (a)，对应其中某一能级 E_i，在 x-y 面内的自由运动由波数 $k_{\parallel}(k_x, k_y)$ 标志，本征值为

$$E_i+\frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*}$$

所以对应每一个 z 方向的量子化能级，电子的二维运动形成一个子能带，如图 7-19 中(b). 在§5 节中曾经讨论过，二维自由电子气的能态密度函数是一个常数，单位面积态密度为 $m^*/2\pi\hbar^2$，在图 7-19(c)中画出了各子带的态密度.

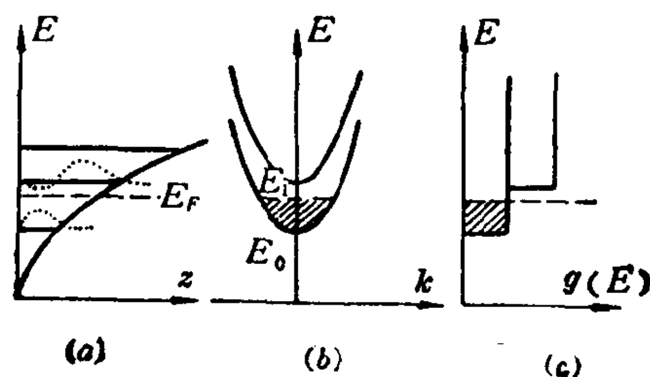


图 7-19 在反型层中，在垂直于表面方向上电子运动的量子化(a)，二维子带(b)和二维子带的态密度(c)

电子只占据最低子带的情况称为量子极限，这时，MOS反型层成为理想二维电子气系统. 利用态密度 $m^*/2\pi\hbar^2$ 可知第一个子带填充到第二个子带底 E_1 的状态数，即 $\frac{m^*}{2\pi\hbar^2}(E_1-E_0)$，考虑到每个态可容纳正反自旋的两个电子，量子极限的条件可以写为

$$N_s<\frac{m^*}{\pi\hbar^2}(E_1-E_0)$$

N_s 是单位界面的电子数，它可以由栅压 V_G 控制.

严格求解能量 $E_1, E_2, \cdots\cdots$ 是一个相当繁杂的问题，因为求解本征态，首先要知道势垒的具体形状，实际上就是静电势的分布，而它又是与电子云分布有关的，因此是一个电子态和静电势分布的自洽求解问题.

这里采用最简单的势垒模型——三角势垒，即用一个平均的电场去代替变化的电场. 平均电场 $\bar{\varepsilon}$ 取界面处最大电场的一半，如用 N_s 表示单位面积的电子数，由高斯定理得最大电场为 $N_s q/\varepsilon\varepsilon_0$，则平均电场

$$\bar{\varepsilon}=N_s q/2\varepsilon\varepsilon_0.$$

以界面处 $z=0$，则势能变化为

$$V=q\bar{\varepsilon}z$$

采用这个近似，沟道具有三角形的形状，所以称三角势垒. 电子在 z 方向的有效质量方程为：

$$\left(-\frac{\hbar^2\partial^2}{2m^*\partial z^2}+q\bar{\varepsilon}z\right)\varphi(z)=E\varphi(z) \tag{7-75}$$

这个方程的解是 Airy 函数，其解的本征值

$$E_i=\frac{(q\hbar\bar{\varepsilon})^{2/3}}{(2m^*)^{1/2}}S_i \tag{7-76}$$

S_i 的前五个值为 $S_0=2.338, S_1=4.087, S_2=5.520, S_3=6.787,$

$S_4 = 7.944$ 若 $\bar{\varepsilon} = 3\times10^4$ V/cm, $m^* = 0.4\ m$. 则由(7-76)式可以估计出 E_0, E_1 分别为 22.2 meV 和 38.8 meV, E_0 和 E_1 之间的间距约为 16.6 meV. 可以估计出反型层的宽度大约为 100 Å 。

Si-SiO_2 界面反型层中的量子化现象已经被光吸收，光电导，光致发光等实验证实.

若在半导体表面同时施加垂直磁场，则表面子带将进一步发生分裂——形成朗道能级，磁场使平行于表面的运动发生量子化(参见 § 5.6 节)，朗道能级的简并度为 $\frac{qB}{h}$. (单位表面积) 磁量子化可以表现出输运性质的振荡现象等，这些实验现象成为研究子带参数的重要手段.

近年来在 MOS 反型层二维电子气系统中观察到了量子霍耳效应. 如图 7-20 中所示. 纵坐标 ρ_{xy} 称为霍耳电阻， 在电流 I 沿 x 方向，霍耳电压 V 在 y 方向时，

$$\rho_{xy} = -V/I$$

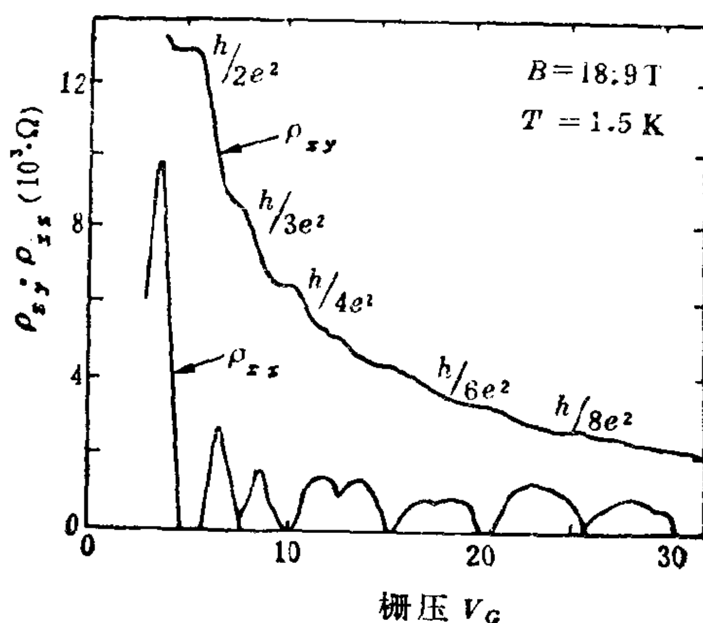


图 7-20

与霍耳系数 $R=\frac{V}{IB}$ 的关系是

$$\rho_{xy}=-RB. \tag{7-77}$$

量子霍耳效应表明，当磁场一定，通过改变栅压 V_G 变化反型层中载流子的数目，测量霍耳电阻，则在某些 V_G 值，霍耳电阻出现“平台”，“平台”值是量子化的，准确导于 $h/q^2\times$ 整数. 因为霍耳系数的基本公式

$$R=-\frac{1}{N_s q}$$

代入 $\rho_{xy}=-RB$，得到

$$\rho_{xy}=\frac{B}{N_s q}$$

如 N_s 正好填满 i 个朗道能级，$N_s=i\frac{qB}{h}$ 代入上式，正好有

$$\rho_{xy}=\frac{h}{iq^2}$$

这就是量子霍耳效应的平台值. 同时，正好在平台出现的地方纵向电阻 $\rho_{xx}=0$ 在极低温和极纯的材料中观察到 i 可以是 $\frac{1}{3}$，$\frac{2}{3}$ 等分数，称为分数量子霍耳效应.

§7-8 异 质 结

在§ 7-6节讨论的PN结，N型区和P型区是同种半导体材料(例如锗、硅、砷化镓)称之为“同质结”. “异质结”是指由两种带隙宽度不同的半导体材料长在同一块单晶上形成的结. 结两侧材料的导电类型可以相同，也可以不同，前者称为“同型异质结”(如NN、或PP结)，后者称为“异型异质结”. 由于两种材料电子亲合能和带隙宽度不同，异质结将具有一系列同质结没有的特性. 最初，由于组成异质结的两种材料晶格常数不同，界面附近的晶格畸变形成

大量位错和缺陷，因而不能做出性能比较好的异质结．1968年美国的贝尔实验室RCA公司和苏联的约飞研 究所同时宣 布 做成了 $GaAs\text{-}Al_xGa_{1-x}As$双异质结激光器．他们之所以取得成功的 主要原因之一是选择了有较好的晶格匹配的一对材料，GaAs的晶格常数是5.6531Å，AlAs的晶格常数是5.6622Å，两者之差为0.16%．成为$Al_x\ Ga_{1-x}As$固溶体之后与 GaAs 的晶格常数之差还要小．同时，他们还认真摸索了生长规律和完善了制造工艺．随后，异质结的生长工艺技术，异质结器件都有很大发展，同时也促进了异质结物理研究的深入开展．

图7-21　所示为两种不同半导体材料在未组成异质结之前的能带图．最上面的横线代表真空能级E_0，表示电子逸出半导体进入真空以后所具有的能量．真空能极与半导体导带底E_C之间的距离χ称为电子的亲合能，它由材料本身的性质决定，不同材料电子亲合能不同，所以当两种材料组合成异质结时，导带底在界面处是不连续的，能量差

$$\Delta E_C = \chi_1 - \chi_2$$

同样，在界面处价带也是不连续的，能量差

$$\begin{aligned}\Delta E_V &= (\chi_1 + E_{g1}) - (\chi_2 + E_{g2}) \\ &= E_{g1} - E_{g2} + \Delta E_C\end{aligned}$$

图中费米能级位置是由掺杂浓度决定的．图7-22中 表 示 的 是图7-21中的两种材料组成异质结以后的能带图．由于原来的费米能级高低不同，接触以后将存电荷转移而形成PN结势垒．从而把费米能级拉平．与同质PN结能带图相比较，一个显著的差别是；由于能带在界面处的间断，在势垒的一侧出现尖峰，另一侧出现峡谷．当然，在两侧选择各种不同的一对材料时，由于χ_1与χ_2之间，E_{g1}与E_{g2}之间的相对大小不同，两侧掺杂情况不同，异质PN结能带图的具体形式也会有不同．图7-22中只是一个典型的例子，其它各种情况就不一一列举了．

异质结的一个重要性质是可以提高"注入比"。在总电流中电子电流与空穴电流之比，称为电子的注入比.如果异质结的N型区一侧是宽带隙材料，就可以提高电子的注入比。在这里借用同质PN结的电流表达式，做些定性的讨论。当PN结加有正的偏压V时，根据(7.66)和(7-67)式，有：

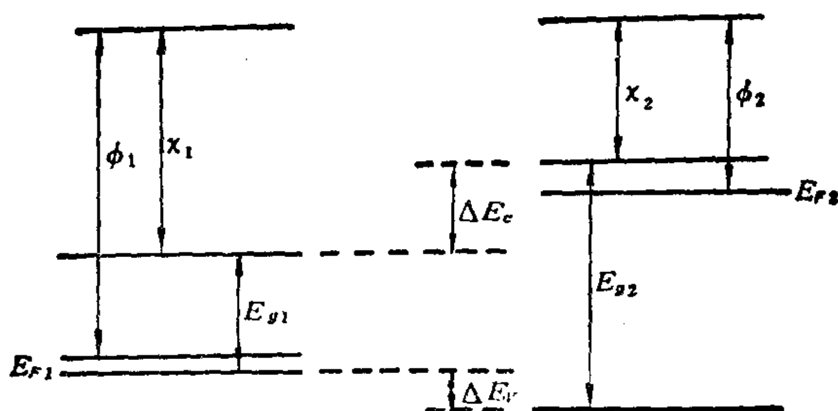


图 7-21　两种半导体材料的能带图

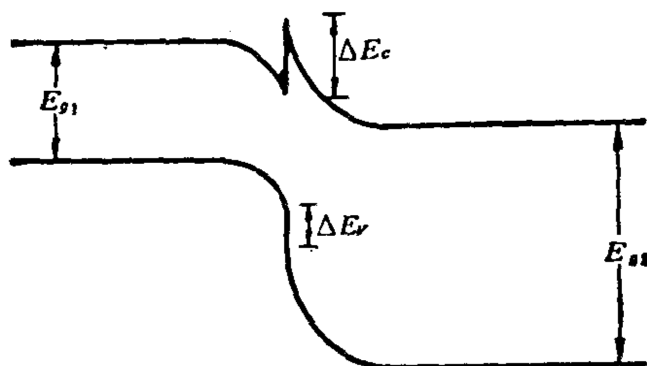


图 7-22　由图7.21中的两种半导体材料组成异质PN结的能带图

$$\text{电子电流密度} = q\frac{D_n}{L_n} n_P{}^0 (e^{qv/k_BT} - 1)$$

$$\text{空穴电流密度} = q\frac{Dp}{Lp} p_N{}^0 (e^{qv/k_BT} - 1)$$

可以看出电流密度正比于少子浓度。根据热平衡条件

$$n^0 p^0 = \sqrt{N_+ N_-} e^{-E_g/k_BT}$$

可知，少子浓度除了反比于多子浓度（通常即为掺杂浓度）以外，还与材料的带隙宽度有关．如果是同质PN结：

$$注入比=\frac{D_nL_p}{D_pL_n}\frac{n_P^0}{p_N^0}=\frac{D_nL_pN_D}{D_pL_nN_A}$$

N_D为N型区施主掺杂浓度，N_A为P型区受主掺杂浓度，注入比主要决定于掺杂浓度之比，因而提高同质PN结注入比的办法就是提高N型区施主掺杂浓度．然而对于异质结：

$$注入比=\frac{D_nL_P}{D_pL_n}\frac{n_P^0}{p_N^0}=\frac{D_nL_p}{D_pL_n}\frac{N_D}{N_A}\ e^{\frac{(E_g)_N-(E_g)_P}{k_BT}}$$

在这里我们略去了不同材料有效能级密度 N_+，N_-之间的差别．可以看出，如果N型区带隙宽度$(E_g)_N$大于P型区带隙宽度$(Eg)_P$即使在两边掺杂浓度相差不多时，也可以获得很高的注入比．对于晶体管、半导体激光器等半导体器件，注入比是很重要的参量．它决定着晶体管的电流放大系数，激光器的注入效率和阈值电流，从这个意义上来讲，异质结可以提高注入比是一个优点．

“窗口效应”也是异质结的一个重要性质．对于图7-23所示的异质结，$h\nu<(E_g)_N$的入射光子可以透过宽隙的N型层而主要在带隙较窄的P型层中被吸收．因此宽带隙材料对于$h\nu<(E_g)_N$的光起一个窗口作用，这个效应可以用来提高太阳电池的效率．

如果在P型半导体表面，利用扩散掺杂等办法，形成一薄的N型层．在光照下可以在PN结及其附近产生大量的电子、空穴对、它们如果在PN结附近一个扩散长度范围之内，就有可能在复合前通过扩散运动到达PN结的强电场区域．强电场将使电子扫到N型区，空穴扫到P型区，使N区带负电，P区带正电，如同一化学电池，见图7-24．这种现象称为光生伏特效应，太阳能光电池正是利用的这种效应．

利用同质PN结制作光电池，入射光大部份在表面一层被吸收，由于表面缺陷引起的表面复合以及高掺杂层中寿命低等因素，使得一些电子-空穴对不能扩散到强电场区域，从而降低了太阳能

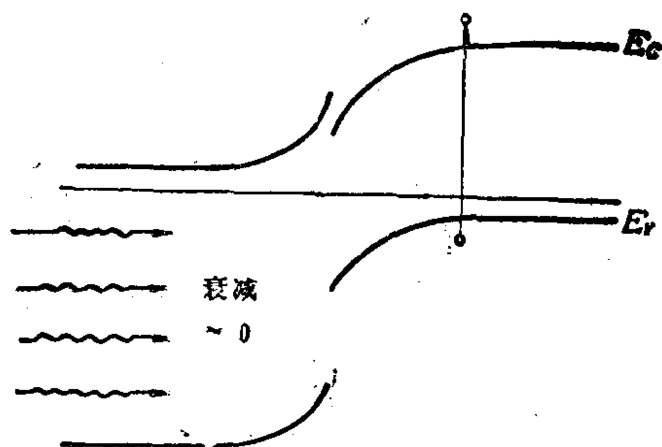


图 7-23　异质结的窗口效应

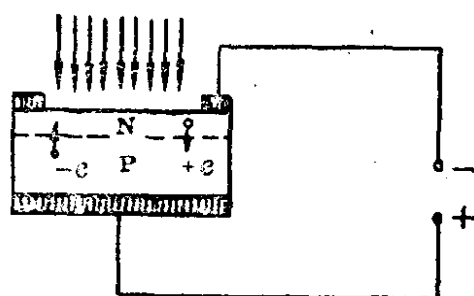


图 7-24　PN结光生伏特效应

光电池光能转换成电能的效率. 如果利用异质结的窗口效应，入射光可以穿过表面层在体内被吸收，从而减少了上述表面复合等影响，有利于提高太阳能光电池的光-电转换效率.

近年来异质结的一个重要发展就是调制掺杂的异质结构的出现. 用分子束外延的方法交替生长 GaAs和$Al_xGa_{1-x}As$ 薄层，在宽带隙的 $Al_xGa_{1-x}As$ 中掺以施主杂质，而在 GaAs 层中不掺杂. 宽带隙 $Al_xGa_{1-x}As$ 中电子将向窄带隙的 GaAs 中转移，以便两者的费米能级达到同一水平. 在宽带隙的 $Al_xGa_{1-x}As$ 一侧将形成电子的耗尽层(只要 $Al_xGa_{1-x}As$ 层足够薄，其中的电子可以是完全耗尽的). 在窄带隙的 GaAs 一侧则有电子积累. 这就是调制掺杂的 GaAs-$Al_xGa_{1-x}As$ 异质结构，图 7-25 中给出了调制掺杂

异质结构的能带图.

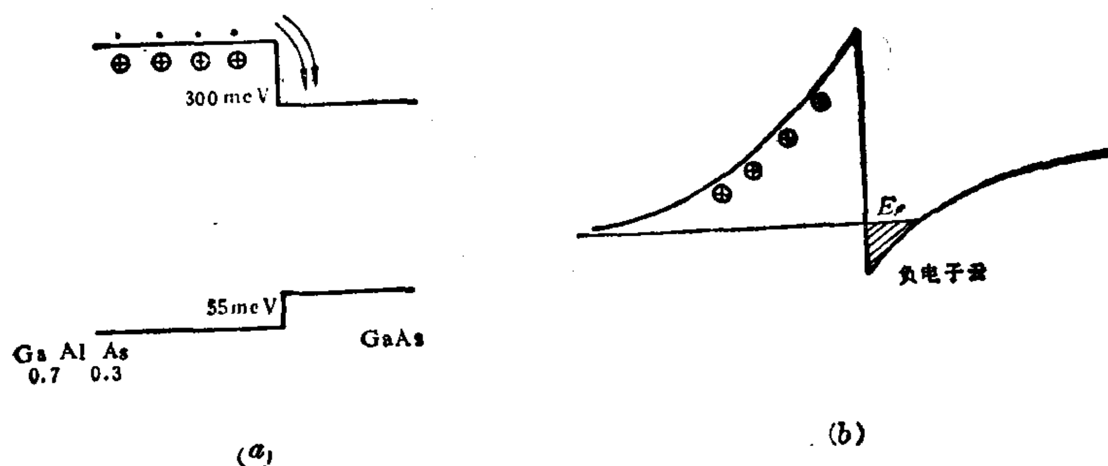


图 7-25 调制掺杂结构的能带图

GaAs 层中的电子被限制在窄势阱(有时称为量子阱)中运动,和 MOS 反型层相类似,在垂直界面的方向电子运动是量子化的,而在平行界面的方向电子运动是自由的,所以它是一种二维电子气体系. 调制掺杂异质结可以使 GaAs 层中有很高的电子浓度,但不含有电离施主杂质,也就是说电子(在 GaAs 层中)与其母体——电离施主(在 $Al_xGa_{1-x}As$ 中)在空间中分离,除了界面附近的电离施主仍有一定散射作用外,总体上来讲电子受电离杂质的散射大大减弱了,从而使载流子的迁移率,尤其是低温下的迁移率大大提高. 如果在掺杂的 $Al_xGa_{1-x}As$ 层和本征的 GaAs 层之间生长一层很薄的(约 50 Å—100 Å)本征 $Al_xGa_{1-x}As$ 层,迁移率还可以得到进一步的改善. 在此基础上发展了高迁移率晶体管.

§ 7-9 非晶态半导体

当前,半导体器件广泛应用于国民经济的各个领域之中,这些半导体器件基本上是由晶体材料制成的. 然而,并不只是晶态材料才具有优良的半导体性质,很多非晶态材料也具有优良的半导

体性质．称这些材料为非晶态半导体．目前研究最多的非晶态半导体材料有两大类：一类是四面体配置的非晶态半导体（例如非晶硅）；另一类是硫系非晶态半导体，包括二元系（例如 As_2Se_3）和多元系（例如 $As_{51}Se_{21}Ge_{30}Te_{18}$）．

非晶态半导体与相应的晶态半导体具有相类似的基本能带结构：导带、价带和带隙．这是因为无论是非晶态还是晶态，它们的基本结合方式没有改变，以硅为例，都是四个价电子经 sp^3 杂化与近邻原子的价电子形成共价键，其成键态对应于价带，反键态对应于导带．然而，非晶态半导体中的电子态与晶态相比较也有着本质的区别，在第四章无序系统中的电子态一节中已讨论过，图7-26中画出了非晶态半导体能态密度的示意图．图中阴影部分表示带尾定域态，E_C 和 E_V 分别为导带迁移率边和价带迁移率边，E_C，E_V 之间的能量范围称为迁移率能隙，它的作用通常与晶体中的带隙相对应．以硅为例，晶体硅室温下带隙宽度为 1.11 eV，非晶硅的迁移率隙因制备工艺条件不同而有所不同，大约在 1.5—1.8 eV．

一、掺杂效应

在晶体半导体中可以通过掺杂控制导电类型和电导率，这在半导体技术应用中是十分重要的．人们一直想实现在非晶态半导体中的掺杂效应，但是长期没有解决，做出的材料大都是高阻的．斯皮尔(Spear)等人 1975 年利用硅烷分解的辉光放电技术首先实现了非晶硅中的掺杂效应．他们在硅烷中加入适量的磷烷和硼烷，通过调节磷烷和硼烷的比例，可以在很大范围内控制非晶硅的室温电导率 σ_{RT}，成为非晶硅研究中的突破，图 7-27 给出了他们的实验结果．

关于非晶态半导体的掺杂有两个基本问题．第一，杂质原子掺入非晶态半导体的无规网络后，究竟处于什么状态？以硅中的磷为例，当磷原子掺入晶体硅中，替代硅原子的位置，由于受晶体

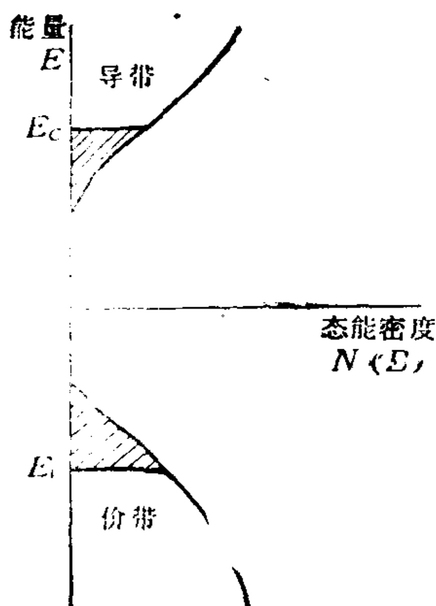


图 7-26 非晶态半导体的能态密度

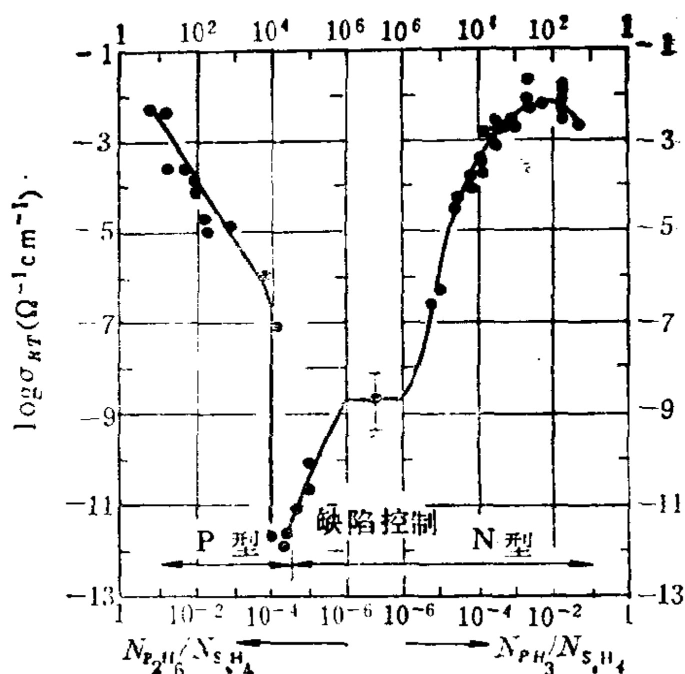


图 7-27 辉光放电法设备非晶硅样品中的掺杂效应

原子严格规则排列的限制，磷原子也被迫形成 sp^3 杂化的四面体键，磷原子多余的一个价电子就不再成键，而填入能量较高的反键态，这就是磷原子在导带底附近形成的浅施主态. 若磷原子掺入非晶硅中，由于非晶态半导体是无规网络结构，杂质原子可以通过调整近邻原子的数目而满足成键的要求. 也就是说，掺入非晶硅中的磷可以处于四配位的施主态，也可以位于三配位的成键态，这一点与晶体情况很不相同. 斯皮尔等人根据他们的实验结果，认为起施主作用的磷原子大约占总数的 1/3. 第二，非晶态半导体中存在着大量的缺陷态，引入密度为 N_D 的施主杂质以后，它们提供的电子必须填充空的缺陷态能级才能使费米能级向导带底移动 ΔE_F，可以粗略估计

$$\Delta E_F = \frac{N_D}{N(E_F)}$$

$N(E_F)$ 为费米能级处的缺陷态密度. 只有当掺杂能使费米能级位置有明显的移动,才能使导带中的电子浓度有显著的改变,如图 7-28 中所示意. 非晶硅中的缺陷主要是悬挂键，正是由于硅烷辉光放电制备的非晶硅中含有大量的氢,它们与悬挂键结合,而使缺陷态密度大大降低，为实现掺杂效应提供了基础.

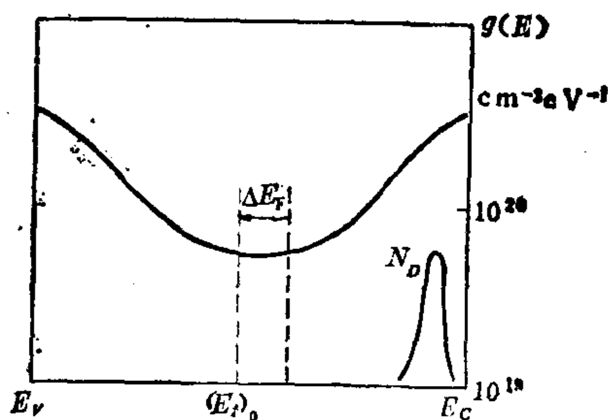


图 7-28 掺杂效应中缺陷态的影响

二、直流电导

非晶态半导体中载流子的电导也具有与晶态半导体不同的特点. 第一,非晶态半导体存在扩展态，带尾定域态、带隙中的缺陷定域态,这些状态中的载流子都可能对电导有贡献. 第二,非晶态半导体中的费米能级通常是“钉扎”在带隙中，基本上不随温度变化.

定域态之间的导电机构是跳跃式的，电子从一个定域态转移到另一个定域态需要依赖于电子-晶格相互作用,吸收一个或多个声子，这是一个热激活的过程. 跳跃几率为

$$P=\nu_{ph}\exp(-2\alpha R)\exp(-W/k_BT) \qquad (7\text{-}78)$$

其中 ν_{ph} 代表声子的振动频率,大约是 10^{12}/s，$\exp(-2\alpha R)$代表定域态之间波函数重叠大小的影响，若两个定域态之间距离 R 越大，则跳跃的几率越小. W 表示跳跃过程所需的平均能量. 我们

把电子在定域态之间的跳跃看成是布朗运动，根据布朗运动的统计理论可知扩散系数为

$$D=PR^2$$

R 为每一次跳跃在空间移动的平均距离．根据扩散系数 D 与迁移率之间的爱因斯坦关系可以得到

$$\mu=\frac{q}{k_BT}D=\frac{q}{k_BT}PR^2$$

$$=\frac{qR^2}{k_BT}\nu_{ph}\exp(-2\alpha R)\exp(-W/k_BT) \qquad (7\text{-}79)$$

而电导率等于载流子浓度，载流子电荷乘以迁移率．对于导带（或价带）带尾定域态的电导，由于激发到导带尾部中的电子浓度依赖于

$$e^{-E_A-E_F/k_BT}$$

E_A 为导带带尾定域态的底部，见图 7-76 中，考虑到 E_F 基本不随温度变化，因而电导率可以写成

$$\sigma=\sigma_1e^{-E_1/k_BT} \qquad (7\text{-}80)$$

其中

$$E_1=E_A-E_F+W_1 \qquad (7\text{-}81)$$

W_1 为导带带尾态之间跳跃的平均激活能，(7-80)式表示的是带尾定域态的电导率．对于带隙中缺陷定域态的电导，由于 E_F 能级处在缺陷定域态的能级之中，如同金属中的电导一样，只是在 E_F 能级附近 k_BT 范围内电子才对电导率有贡献，可以近似表示为 $N(E_F)\cdot k_BT$，因而得到电导率

$$\sigma=\sigma_2e^{-E_2/k_BT} \qquad (7\text{-}82)$$

其中 $E_2=W_2$ 为缺陷定域态之间跳跃的平均激活能

$$\sigma_2=N(E_F)q^2R^2\nu_{ph}\exp(-2\alpha R) \qquad (7\text{-}83)$$

至于导带（或价带）扩展态的电导率，与晶态半导体相类似，与激发到导带的电子浓度成正比，迁移率依赖温度变化比较小，有

$$\sigma=\sigma_0 e^{-(E_C-E_F)/k_BT} \tag{7-84}$$

这是因为激发到导带中的电子浓度正比于

$$e^{-(E_C-E_F)/k_BT}$$

考虑到在非晶态半导体中 E_F 基本不随温度变化，所以扩展态电导率与温度的变化也具有指数形式

$$\sigma=\sigma_0 e^{-E/k_BT} \tag{7-85}$$

其中

$$E=E_C-E_F \tag{7-86}$$

综上所述，电导率与温度的关系为

$$\sigma=\sigma_0 e^{-E/k_BT}+\sigma_1 e^{-E_1/k_BT}+\sigma_2 e^{-E_2/k_BT} \tag{7-87}$$

第一项表示扩展态电导，第二项表示尾部定域态电导，第三项表示带隙中缺陷定域态的电导，图 7-29 中的 $\ln\sigma-\frac{1}{T}$ 曲线中的 (a), (b), (c)三段分别对应于三种导电机构. 极低温的 (d) 段反映了带隙中缺陷定域态变程跳跃导电的情况，关于变程跳跃导电下面我们再做讨论.

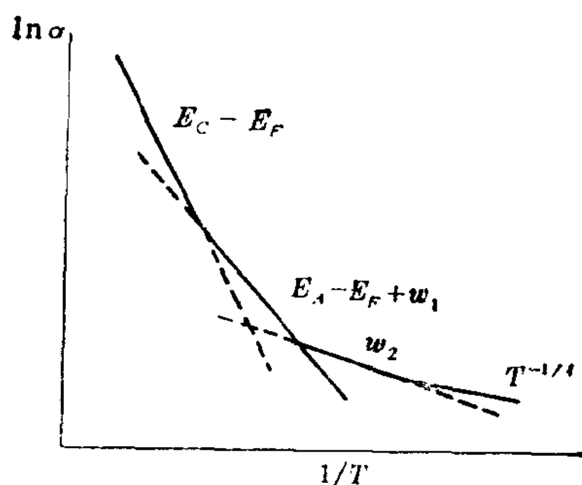


图 7-29 直流电导对温度的依赖关系

图 7-30 中给出了辉光放电淀积的非晶硅的电导率与 $\frac{1}{T}$ 的关

系的实验曲线，从图中可以看出各个电导率随温度变化的区域。当温度高于 240 K时，主要导电机构转向扩展态导电。

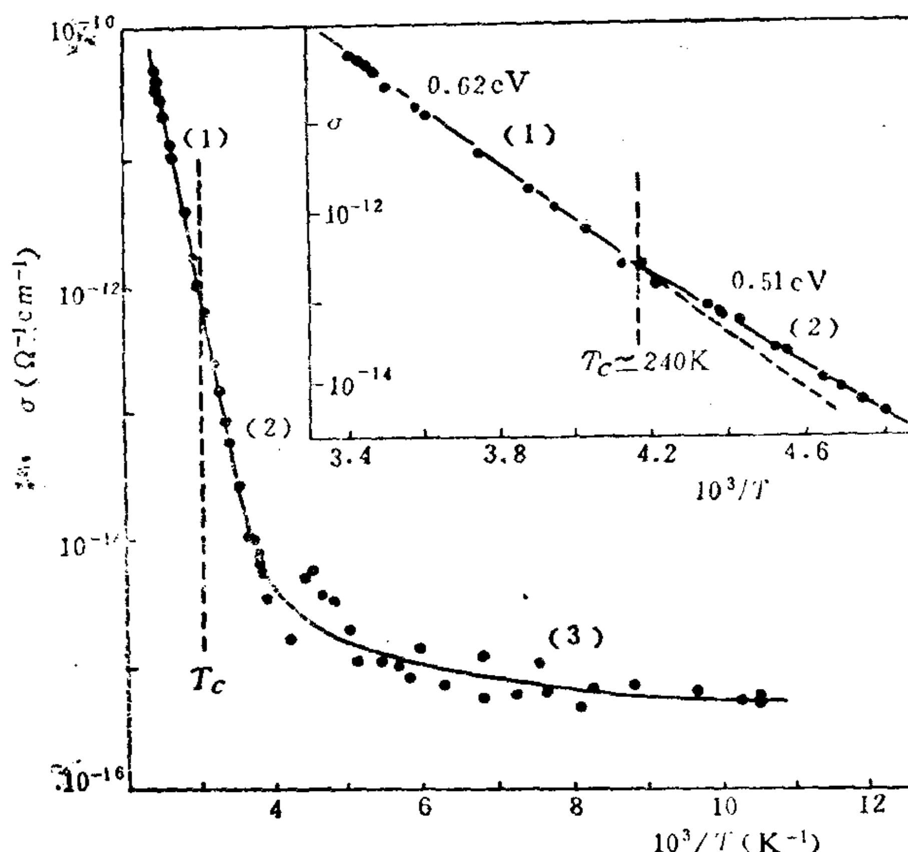


图 7-30　辉光放电法制备非晶硅样品的电导对温度的依赖关系

上述三种导电的区域不一定在一个材料中都同时表现出来，以及在室温附近究竟是哪种导电机构在起作用，这取决于不同导电机构中参量之间的关系。

莫特(Mott)认为在极低温下，由于热激活的几率 $\exp(-W/k_BT)$变的很小，电子的跳跃有可能并不是发生在近邻的缺陷定域态之间，而是跳跃到更远一些的缺陷定域态。虽然间距R大的缺陷定域态之间电子波函数的重叠较小，即$\exp(-2\alpha R)$较小，但可能需要比较小的平均热激活能。跳跃的平均距离随温度的降低而增加，称为变程跳跃导电。莫特利用简单的模型讨论了变程跳跃导电问题。以一个确定的定域态位置为中心，距离小于R的空间

中，ΔE 间隔中的状态数应为

$$\frac{4\pi}{3}R^3N(E)\Delta E \tag{7-88}$$

$\frac{4}{3}\pi R^3$是上述空间的体积，$N(E)$ 为单位体积的态密度函数．式(7-88)意味着在费米能级附近平均的状态之间的能量差为

$$W=\frac{3}{4\pi R^3N(E_F)} \tag{7-89}$$

莫特认为这就是电子跳跃的平均热激活能，注意到跳跃导电的(7-82)式和(7-83)式，有

$$\sigma\propto e^{-2\alpha R}e^{-W/kT}=\exp-\left[\frac{3}{4\pi R^3N(E_F)k_BT}+2\alpha R\right] \tag{7-90}$$

这时存在着最可几值 R^*，如图7-31所示．易证明最可几值R^*为：

$$R^*=\left(\frac{9}{8\pi^2K_BN(E_F)}\right)^{1/4}\frac{1}{T^{1/4}} \tag{7-91}$$

把它代回(7-90)，可得出：

$$\sigma\propto\exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right] \tag{7-92}$$

其中，

$$T_0=\left(\frac{288\alpha^3}{\pi k_BN(E_F)}\right)^{1/4} \tag{7-93}$$

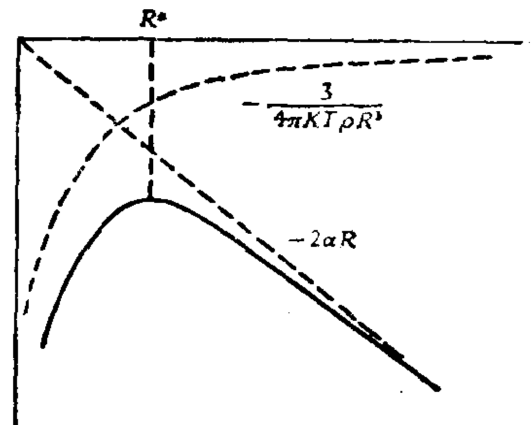


图 7-31 变程跳跃导电中的最可几的 R^*

即 $\ln\sigma\propto T^{-\frac{1}{4}}$，这被认为是变程跳跃导电的主要特点．

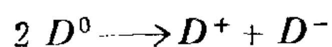
从式(7-91)可以看出，最可几值 R^*随温度变化．显然当温度升高时，R^* 减少，但是不能小于近邻缺陷定域态之间的距离．很多人在实验上观察到了 $\ln\sigma\propto T^{-1/4}$ 现象．

三、非晶态半导体中的缺陷

非晶态半导体与晶态相比较，其中存在大量的缺陷，这些缺陷对非晶态半导体的电学和光学性质有着重要影响．目前最重要的两类非晶态材料：四面体配置和硫系非晶态半导体，它们中的缺陷有着显著的差别．

非晶硅中存在有大量的空位、微空洞．由于硅原子外层有四个价电子，正常情况应与近邻四个硅原子形成四个共价键．有空位和微空洞时，使得有些硅原子周围没有四个近邻原子，而产生悬挂键．在中性悬挂键上有一个未成键的电子，悬挂键在带隙中产生缺陷能级．这种悬挂键有两种可能的带电状态：释放出未成键的电子成为正电中心；这是施主态；接受第二个电子成为带负电的中心，这是受主态．在非晶硅中受主能级高于施主能级，这是因为受主能级表示悬挂键上有二个电子占据的情况，二个电子间存在有库仑排斥作用，对应有一个正的相关能．因而悬挂键上通常以中性状态存在，悬挂键上只存在一个电子，可以观察到这些未配对电子的自旋共振讯号以及变程跳跃电导．但是硫系非晶态半导体，虽然从电导率，光电导等测量表明带隙中确实存在密度相当高的缺陷态，但是却没有观察到电子自旋共振讯号和变程跳跃导电．莫特等人根据安德森的负相关能的设想，给以解释．当局域化的缺陷态上占有两个电子时，可能引起晶格畸变，若由于晶格畸变降低的能量超过了电子之间的库仑排斥能，则有可能表现出负的相关能．硫系非晶态半导体中的 VI 族元素，最外层有四个 p 电子，其中两个与近邻形成共价键，组成链状或环状结构，另外两个 p 电子不成键，称这一对电子为孤对电子．莫特等人认为，由于硫系半导体中存在着孤对电子，缺陷电子与孤对电子之间成键状况有可能重新组合，而具有负的相关能．负的相关能意味着施主能级位于受主能级之上，这时施主态和受主态相互补偿，而都呈现出带电状态．如果用 D^+、D^0、D^- 分别代表缺陷态上没有电子，占有一个电子和占有两个电子的状态，负的相关能条件意味着下述

反应



$$2D^0 \longrightarrow D^+ + D^-$$

是放热的．因而基态是一半缺陷处于带正电状态，一半缺陷处于带负电状态．由于 D^+和 D^-都没有未配对的电子，因而不表现出电子自旋共振．负相关能的概念在讨论晶体中与缺陷，界面有关的许多电学、光学性质时也是很重要的．

第八章　固体的磁性

在上一个世纪电磁学的发展中就开始建立了有关固体磁性的基本概念和规律. 19世纪中期，以分子电流的概念为基础，提出了最初的关于磁性介质的理论. 19世纪后半期，电磁材料开始在电工中得到利用，发展了研究铁磁磁化现象的实验方法，确立了关于铁磁磁化规律的一些基本要素，并提出了关于导致铁磁性的内部相互作用(分子场)的初步假说和顺磁磁化的著名居里定律. 本世纪最初十年中，对于顺磁性(郎之万理论)和铁磁性(外斯理论)都发展了系统的理论，其中一些基本概念和方法在很大程度上仍旧保留在现代理论之中.

关于磁性的认识直接涉及物质结构的基本研究. 在原子物理学和量子力学的发展过程中，对"分子电流"有了深刻的认识，成为系统的原子理论的组成部分，同时，确立了原子的自旋磁矩. 这就为固体磁性的理论提供了新的基础.

从那个时候开始，由于现代技术高速发展的需要，新的物理实验技术所提供的条件，以及整个物理学的进展，大大推动了对固体磁性的研究. 电子顺磁共振、核磁共振的发展，不仅推进了磁性的研究，而且对物质微观结构的研究产生了重要的作用. 在无线电电子学技术发展的推动下，出现了铁氧体的科学技术领域，并从而推动了铁磁共振、亚铁磁性、反铁磁性、铁磁的量子理论等基本理论研究. 这些理论研究直接为建立和发展如微波铁氧体器件、量子无线电等技术部门提供了基础.

固体磁性涉及十分广泛的领域，本章着重讲述一些有关的基本知识.

§ 8-1 原子的磁性

本节将扼要介绍在原子物理和量子力学中关于原子磁性的一些基本结果.

一、多电子原子(离子)的电子状态

一般来说原子(离子)中包含有若干个电子，讨论多电子原子(离子)电子状态是原子物理和量子力学中的一个基本问题. 多电子原子所处的电子状态决定了原子的磁性. 原子中内部的满壳层角动量和磁矩都等于零，因而原子的电子状态主要取决于比较靠外面的不满壳层. 可以把原子核和内部满壳层一起看成是离子实，讨论不满壳层的电子在离子实的势场中的运动. 哈密顿量为

$$H=\sum_{i}H_i^{(0)}+\sum_{i<j}\frac{q^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r_{ij}}+\sum_{i}H_i^{so} \tag{8-1}$$

其中第一项表示单电子哈密顿量

$$H_i^{(0)}=\frac{p_i^2}{2m}+V(\boldsymbol{r}_i) \tag{8-2}$$

包括电子动能和离子实的势能 $V(\boldsymbol{r}_i)$，用下脚标 i 标志不同的电子，在这里各个电子的运动是相互独立的. 值得强调的是 $V(\boldsymbol{r}_i)$ 具有球对称性，或者称各向同性，它只与 $\boldsymbol{r}_i$ 的模有关，与方向无关. 第二项表示电子之间的库仑相互作用，$\boldsymbol{r}_{ij}$ 表示第 i 个与第 j 个电子之间的距离. 第三项称为自旋-轨道耦合项. 我们知道电子具有自旋磁矩，电子围绕原子核的运动，等效于原子核围绕电子运动. (确切的说，应当是原子核与电子各自围绕它们共同的质量中心运动)，原子核-电子相对运动所产生的磁场与自旋磁矩有相互作用，这种作用就是自旋-轨道相互作用，可以证明

$$H_i^{so}=\xi(r)(\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_i) \tag{8-3}$$

即与 $\boldsymbol{l}_i$ 和 $\boldsymbol{s}_i$ 的标量积成正比。

做为零级近似，略去(8-1)式中的后两项，这就是单电子近似.

每个电子的哈密顿量，由(8-2)式表示，它在球形对称的势场中运动，角动量是一个好的量子数. 在量子力学中角动量守恒是与哈密顿量的各向同性联系在一起的，也就是说当（只有当）哈密顿量具有旋转不变性时，角动量才是好的量子数. 这时可以用一组 $\{l_i s_i\}$标志原子的电子态，$i=1,2,3\cdots$. 因为哈密顿量中没有自旋算符，s_i 就为单个电子自旋本征态. [在这里往往只对基态和最低的一些激发态感兴趣，主量子数 n 是一定的，就不再特别标出了].
对于确定的角动量量子数 l_i，具有$(2l_i+1)$重简并，相应于 $m_{l_i}=l_i, l_i-1, \cdots, -l_i$ 的$(2l_i+1)$个取值。这时原子的电子态是多重简并的.

如果进一步计入电子间的库仑相互作用，即(8-1)式中的第二项，这时单个电子的轨道角动量 $\boldsymbol{l}_i$ 就要耦合成总的轨道角动量

$$\boldsymbol{L}=\sum_i \boldsymbol{l}_i$$

因为这时对于每个电子来说不再存在旋转的不变性，l_i 已不是好的量子数，但是当所有电子共同旋转 θ 角时，哈密顿量不变，(因为当所有电子共同旋转时 $\boldsymbol{r}_{ij}$ 是不变的)，因而总角动量守恒，总角动量 L 是好的量子数。这时通常用 L, S 来表示原子的电子态，S 为总的自旋角动量，记为 $|L, S>$，具有$(2L+1)(2S+1)$重简并，与零级近似下的结果相比较，简并度部分地被解除了.

如果再进一步计入自旋-轨道相互作用，需要引入总角动量

$$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$$

原来$(2L+1)(2S+1)$重简并能级进一步分裂. 因为从(8-3)式知道，自旋-轨道相互作用与 $\boldsymbol{l}_i, \boldsymbol{S}_i$ 的夹角有关，因此只有在轨道角动量与自旋角动量共同旋转时，才能保持夹角不变，哈密顿量不变. 这时总角动量 J 是好量子数，J 的取值为 $|L+S|$, $|L+S-1|, \cdots |L-S|$，对于每一个 J，有$(2J+1)$重简并，对应 $M_J=J, J-1, \cdots, -J$.

总之，电子之间的库仑相互作用，使各单个电子的轨道角动量耦合成总的轨道角动量，同时有总自旋角动量。自旋-轨道耦合作用，使轨道角动量与自旋角动量组成总的角动量．标志多电子原子(离子)的状态，用$|J,M_J,L,S>$.

上述电子角动量间的耦合方式称为L-S耦合，它实际上假定了电子间的库仑作用大于自旋-轨道相互作用．若反之，则各单个电子先耦合成总角动量j_i，然后各电子之间再相互耦合，称为J-J耦合．对于不太重的元素，都属于L-S耦合．

二、洪德定则：

当原子(离子)有若干电子时，它们可以耦合成许多种原子状态，其中哪一个是基态？洪德(F.Hund)根据光谱实验提出了确定L-S耦合原子的基态的一般定则．

第一：在满足泡利原理的条件下，S取最大值．

第二：在满足泡利原理的条件下，S取最大值的各状态中L有最高的态．

第三：如果壳层中电子数不到半满，则$J=|L-S|$，如果超过半满，则$J=|L+S|$.

根据洪德定则，可以直接确定多电子原子(离子)的基态．

以Cr^{3+}为例，$3d$壳层中只有三个电子，不到半满，因此，自旋都可以取相同的方向，这样在z方向(量子化方向)的自旋分量，最大可以取

$$\frac{\hbar}{2}+\frac{\hbar}{2}+\frac{\hbar}{2}=\frac{3}{2}\hbar$$

这就说明最大的S显然为3/2(总自旋为S的态，z方向最大分量为$S\hbar$)．d壳层轨道角动量分量的量子数(磁量子数)可取下列值：

$$m_L=2,1,0,-1,-2.$$

由于泡利原理，使三个自旋相同的电子总的轨道角动量分量最大

的可能值是填充 $m_L=2,1,0$ 三个态，即总轨道角动量分量最大值为

$$(2+1+0)\hbar=3\hbar$$

这说明最大的 L 为 3（轨道量子数为 L 的态，z 方向分量最大值为 $l\hbar$）．因为是未半满的壳层

$$J=|L-S|=\frac{3}{2}.$$

因此，Cr^{3+} 基态应为 $^4F_{3/2}$（按光谱学的习惯，这里的大写字母表示轨道量子数，对于 $L=0,1,2,3\cdots$，写为 $S,P,D,F\cdots$，右下角为量子数 J，左上角表示由自旋引起的多重态数 $2S+1$）．

在表 8-1 中给出了具有未满的 d 壳层和 f 壳层的离子，按洪德定则得到的基态，这些离子的基态在讨论固体磁性时常常要用到．

三、磁场中的原子

首先考虑没有自旋的情况．多电子原子的哈密顿量为

$$\mathscr{H}_0=\sum_i\frac{1}{2m}\boldsymbol{p}_i^2+V(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots) \tag{8-4}$$

其中 $V(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2\cdots)$ 表示原子内部的势能函数．加入磁场只是变换 $\boldsymbol{p}\to(\boldsymbol{p}+q\boldsymbol{A})$．$\boldsymbol{A}$ 为磁场的矢量势．设恒定磁场 $\boldsymbol{B}_0$ 沿 z 方向即 $\boldsymbol{B}_0=(0,0,B_0)$ 则 $\boldsymbol{A}$ 可以写成

$$\boldsymbol{A}=\frac{1}{2}(-B_0y,B_0x,0)$$

可以验证其满足 $\nabla\times\boldsymbol{A}=\boldsymbol{B}_0$．代入(8-4)式，可以得到有磁场时的哈密顿量

$$\begin{aligned}\mathscr{H}&=\sum_i\frac{1}{2m}[\boldsymbol{p}_i+q\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_i)]^2+V(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2\cdots)\\&=\sum_i\frac{1}{2m}[\boldsymbol{p}_i^2+2q\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_i)\cdot\boldsymbol{p}_i+q^2\boldsymbol{A}^2(\boldsymbol{r}_i)]+V(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2\cdots)\end{aligned}$$

表 8-1　按洪德定则给定的具有未满的 d 或 f 壳层离子的状态

d-壳层 ($l=2$)									
n	$l_z=2$,	1,	0,	-1,	-2	S	$L=\lvert\sum l_z\rvert$	J	符　号
1	↓					1/2	2	3/2 ($J=\lvert L-S\rvert$)	$^2D_{3/2}$
2	↓	↓				1	3	2 ($J=\lvert L-S\rvert$)	$^3F_2$
3	↓	↓	↓			3/2	3	3/2 ($J=\lvert L-S\rvert$)	$^4F_{3/2}$
4	↓	↓	↓	↓		2	2	0 ($J=\lvert L-S\rvert$)	$^5D_0$
5	↓	↓	↓	↓	↓	5/2	0	5/2	$^6S_{5/2}$
6	↓↑	↑	↑	↑	↑	2	2	4 ($J=L+S$)	$^5D_4$
7	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	3/2	3	9/2 ($J=L+S$)	$^4F_{9/2}$
8	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	1	3	4 ($J=L+S$)	$^3F_4$
9	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	1/2	2	5/2 ($J=L+S$)	$^2D_{5/2}$
10	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	0	0	0	$^1S_0$

f-壳层 ($l=3$)											
n	$l_z=3$,	2,	1,	0,	-1,	-2,	-3	S	$L=\lvert\sum l_z\rvert$	J	
1	↓							1/2	3	5/2 ($J=\lvert L-S\rvert$)	$^2F_{5/2}$
2	↓	↓						1	5	4 ($J=\lvert L-S\rvert$)	$^3H_4$
3	↓	↓	↓					3/2	6	9/2 ($J=\lvert L-S\rvert$)	$^4I_{9/2}$
4	↓	↓	↓	↓				2	6	4 ($J=\lvert L-S\rvert$)	$^5I_4$
5	↓	↓	↓	↓	↓			5/2	5	5/2 ($J=\lvert L-S\rvert$)	$^6H_{5/2}$
6	↓	↓	↓	↓	↓	↓		3	3	0 ($J=\lvert L-S\rvert$)	$^7F_0$
7	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	7/2	0	7/2	$^8S_{7/2}$
8	↓↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6 ($J=L+S$)	$^7F_6$
9	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	↑	↑	5/2	5	15/2 ($J=L+S$)	$^6H_{15/2}$
10	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	↑	2	6	8 ($J=L+S$)	$^5I_8$
11	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	3/2	6	15/2 ($J=L+S$)	$^4I_{15/2}$
12	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	1	5	6 ($J=L+S$)	$^3H_6$
13	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	1/2	3	7/2 ($J=L+S$)	$^2F_{7/2}$
14	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	0	0	0	$^1S_0$

[a] ↑ = 自旋 $\frac{1}{2}$； ↓ = 自旋 $-\frac{1}{2}$

$$=\left[\sum_i \frac{1}{2m}p_i^2+V(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots)\right]+\frac{qB_0}{2m}\sum_i(x_ip_{yi}-y_ip_{xi})$$

$$+\frac{q^2B_0^2}{8m}\sum_i(x_i^2+y_i^2)$$

注意到第二项(B_0 的线性项)中括号内是轨道角动量的 z 分量，把含 B_0 的各项看作微扰，微扰哈米顿量为

$$\Delta\mathscr{H}=\frac{qB_0}{2m}L_z+\frac{q^2B_0^2}{8m}\sum_i(x_i^2+y_i^2)$$

对角动量量子数为 L、M_l 的基态的一级微扰能量为

$$\Delta E=\langle L,M_L|\Delta\mathscr{H}|L,M_L\rangle=\frac{qB_0}{2m}M_L\hbar+\frac{q^2B_0^2}{8m}\sum_i\overline{(x_i^2+y_i^2)} \tag{8-5}$$

不同的 M_L 表示角动量空间量子化的不同取向，没有磁场时，基态对 M_L 是简并的，表明角动量取向是“自由的”，即不同取向能量相同. (8-5)式给出了有磁场时的简并态的分裂，称为塞曼分裂. 它表明在磁场中，空间量子化的方向不同，与磁场的相互作用能也不同. 图 8-1 中给出了这种能级分裂的示意图.

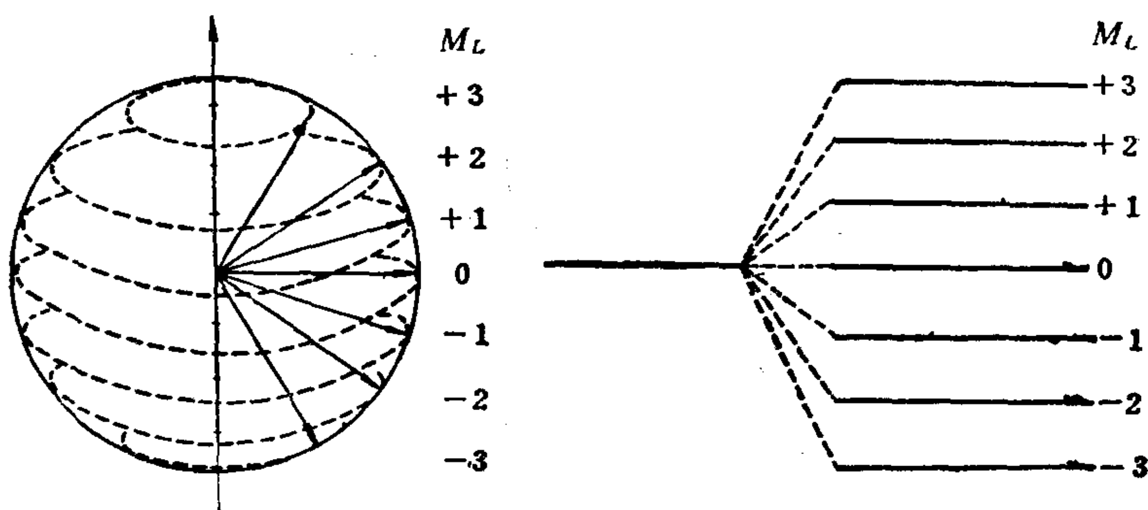


图 8-1 磁场中的塞曼分裂

多电子原子的能量本征值与磁场有关，反映了它具有磁矩. 原子的磁矩可以由能量本征值 E 对磁场分量的微商求得：

$$\mu_z = -\frac{\partial(\Delta E)}{\partial B_z}$$

把(8-5)式代入有

$$\mu_z = -\frac{q}{2m}(M_L\hbar) - \frac{q^2}{4m}B_0\sum_i \overline{(x_i^2+y_i^2)} \tag{8-6}$$

其中第一项称为轨道磁矩,它是固有磁矩(即与磁场无关). 可以改写成

$$(\boldsymbol{\mu}_L)_z = -\frac{q}{2m}(\boldsymbol{L})_z$$

或

$$\boldsymbol{\mu}_L = -\frac{q}{2m}\boldsymbol{L}$$

其中联系轨道磁矩 $\boldsymbol{\mu}_L$ 与轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 之间的比值 $-\frac{q}{2m}$ 为一普适常数,称为电子轨道运动的回磁比. 值得注意的是磁矩的方向与角动量方向是相反的,因而(8-5)式的 ΔE 表明,磁矩取向愈接近 $\boldsymbol{B}$,能量愈低. 在后面的讨论中将看到,正是由于磁矩在磁场中的取向作用,产生了顺磁性现象. 通常把

$$\mu_B = \frac{q\hbar}{2m} = 9.27\times10^{-24}\text{J/T}$$

称为玻尔磁子. 玻尔磁子正好是轨道角动量为一个量子单位 $\hbar$ 时的磁矩,是原子磁矩的天然单位. 可利用玻尔磁子表示轨道磁矩

$$(\mu_L)_z = -\frac{q}{2m}M_L\hbar = -\mu_B M_L$$

(8-6)式中的第二项为感生磁矩,(因为其依赖于 $\boldsymbol{B}$)

$$(\boldsymbol{\mu})_z = -\frac{\partial(\Delta E)}{\partial B_{0z}} = -\frac{q^2}{4m}\sum_i \overline{(x_i^2+y_i^2)}(\boldsymbol{B}_0)_z$$

式中的负号表明感生的磁矩与磁场的方向相反. 抗磁性的现象正是由这样的感生磁矩所引起的.

在这里给出原子磁性的经典解释，也许会对一些量子力学不熟悉的读者有所帮助。束缚电子的轨道运动产生一定的磁矩，它和轨道运动的角运量之间存在着简单的联系。图 8-2 中示意画出了电子的轨道运动，注意到它是有心力场中的运动，应有确定的角动量

$$\boldsymbol{l}=m(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{v})$$

从图 8-2 可以看出在 dt 时间内矢径 $\boldsymbol{r}$ 扫过的三角形面积 $d\boldsymbol{A}$

$$d\boldsymbol{A}=\frac{1}{2}(vdt)r\sin\theta=\frac{1}{2}|r\times v|dt$$

$$=\frac{1}{2m}|\boldsymbol{l}|dt$$

因此面积速度是一个恒量，可以写成(A/T)，T 表示轨道运动周期，A 表示轨道所围的面积，引入矢量

$$\boldsymbol{A}=\boldsymbol{l}\frac{T}{2m}$$

垂直于轨道平面，其方向根据轨道运动按右手螺旋规定。另一方面，$-q$ 的轨道运动相当于一个闭合电流

$$i=-\frac{q}{T}$$

其中负号反映电流方向与轨道运动相反。闭合电流所产生的磁矩

$$\boldsymbol{\mu}_l=\boldsymbol{A}_i=-\frac{q}{T}\left(\frac{\boldsymbol{l}T}{2m}\right)=\left(-\frac{q}{2m}\right)\boldsymbol{l}$$

得到了与量子力学方法相同的轨道运动的回磁比，这就是原子的固有磁矩。

原子固有磁矩在磁场中的取向能（B_0 的线性项）和感生磁矩（B_0^2 项）都是和拉摩旋进相联系的。根据经典力学，一个在轨道上做旋转运动的电子放在磁场中，将象一个在重力场中的旋转陀螺一样，做旋进运动，称为拉摩旋进。图 8-3 中示出一个在磁场 $\boldsymbol{B}$

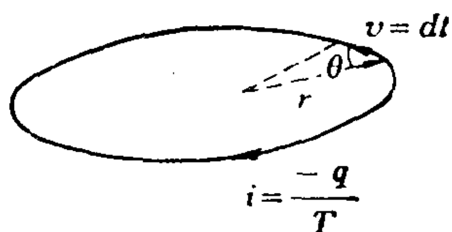


图 8-2 轨道运动的面积速度

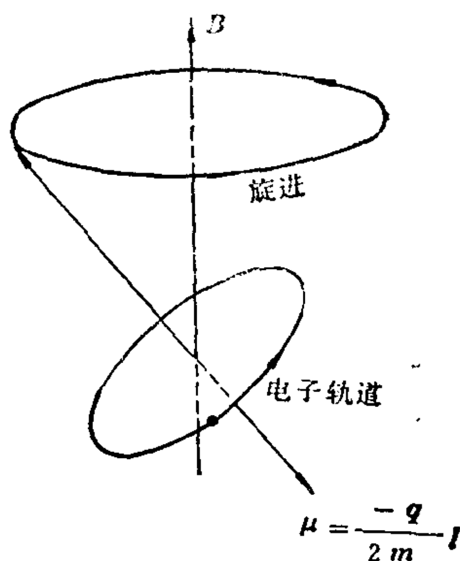


图 8-3 拉摩旋进

中的轨道电子．磁场对磁矩产生力矩为

$$\boldsymbol{\mu}\times\boldsymbol{B}$$

它引起角动量的变化为

$$\frac{d\boldsymbol{l}}{dt}=\boldsymbol{\mu}\times\boldsymbol{B}$$

乘以回磁比$-\frac{q}{2m}$就可以把左端的角动量$\boldsymbol{l}$也用磁矩表示，得到

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt}=\left(\frac{q}{2m}\right)\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{\mu}$$

这个方程式表明磁矩以固定的角速度旋转．因为如果令$\boldsymbol{\omega}$表示角速度矢量，根据运动学

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt}=\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{\mu}$$

和上式对比，得到

$$\boldsymbol{\omega}=-\frac{q}{2m}\boldsymbol{B}$$

这就是电子轨道运动在磁场中的拉摩旋进角速度．

拉摩旋进的运动加在原来轨道运动上，使轨道运动的动能发生了一定的改变．上述的取向能正是表示了这一能量变化．当轨道磁矩方向接近 $\boldsymbol{B}$ 时，旋进和轨道运动的方向是相反的，使动能降低，所以，取向能是负的；相反，如果，磁矩取相反的方向、旋进和轨道运动的方向是一致的，使轨道动能增加，所以相应的取向能为正值．如图 8-3 所示．

拉摩旋进是在原来轨道运动上的附加运动．因此，引起一附加的电流，并产生相应的磁矩．上述的感生磁矩正是表达了拉摩旋进所产生的附加磁矩．我们注意到旋进的角速度 $\boldsymbol{\omega}$ 是平行于磁场 $\boldsymbol{B}$ 的，而电子具有负电荷，所以，产生的磁矩方向正好和磁场的方向相反．

下面讨论包含自旋的情况．电子的自旋运动也同样联系一定的磁矩，但回磁比与轨道运动的不同：

$$\text{自旋运动的回磁比} = -\frac{q}{m}$$

如果考虑自旋磁矩和外场的相互作用，只在哈密顿量中增加了一项：

$$\sum_i \frac{q}{m}(\boldsymbol{s}_i)_z B_z = \frac{q}{m}(\boldsymbol{s}_z)B_0 = \frac{q}{m}\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{B}$$

这样微扰哈密顿量变为

$$\Delta\mathscr{H} = \frac{qB_0}{2m}[(\boldsymbol{L})_z + 2(\boldsymbol{s})_z] + \frac{q^2B_0^2}{8m}\sum_i(x_i^2+y_i^2)$$

可以把轨道角动量与自旋角动量有关的项合併写成

$$-(\boldsymbol{\mu}_J)_z B_0$$

其中
$$(\boldsymbol{\mu}_J)_z = -\frac{q}{2m}(\boldsymbol{L})_z - \frac{q}{m}(\boldsymbol{s})_z$$

表示总磁矩（包括轨道和自旋）算符．在 L-S 耦合情况下，本征态由 JM_JLS 量子数确定，和没有计入自旋时的讨论一样，对本征

值做一级微扰计算结果为

$$\Delta E^{(1)}=-\langle JM_JLS|(\boldsymbol{\mu}_J)_z|JM_JLS\rangle B_0$$

表示固有磁矩在磁场中的取向能. 经计算得到上述矩阵元的值为

$$M_J g_J \mu_B B_0$$

其中,

$$g_J=1+\frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{8-7}$$

固有磁矩

$$(\boldsymbol{\mu}_J)_z=-\frac{\partial(\Delta E)}{\partial B}=-g_J\frac{q}{2m}(M_J\hbar)$$

$$=-g_J\frac{e}{2m}(\boldsymbol{J})_z$$

表明仍存在磁矩与角动量间的比例关系

$$\boldsymbol{\mu}_J=-g_J\frac{q}{2m}\boldsymbol{J}$$

g_J 称为朗德因子,或称为 g 因子. 关于朗德因子表达式(8-7)的推导, 读者可查看量子力学或铁磁学的教科书. 可以看出对于自旋量子数为 0 的情形

$$J=L, S=0, g_J=1$$

磁矩完全由于轨道运动;相反,对于轨道角动量量子数为 0 的情形

$$J=S, L=0, g_J=2$$

磁矩完全是由自旋运动贡献的. g_J 可以由实验精确测定, 如果测得的 g_J 接近于 1, 说明原子总磁矩绝大部分是由轨道磁矩贡献的;如果测得的 g_J 接近于 2,说明原子总磁矩的绝大部分是由自旋磁矩贡献的。

§ 8-2 固体磁性概述

从磁性角度，可以把固体材料大致分为两类：一类是包含顺磁离子的固体；另一类是不含顺磁离子的固体。所谓顺磁离子系指 d 壳层不满的过渡族元素或 f 壳层不满的稀土族元素。不含顺磁离子的固体称为一般的固体，包括金属、半导体、离子晶体，它们是由饱和结构的原子实和载流子所构成。它们往往呈微弱的顺磁性或抗磁性。对这些材料磁性的研究与电学、光学等方面研究相配合，可使人们对电子结构有进一步的了解。包含有顺磁离子的固体，大都是磁性材料。这些顺磁离子在结合成固体时，有不满的内壳层，而保持固有磁矩，表现出较强的磁性，成为磁学深入研究的主要对象。磁性原子(或离子)之间可以产生很强的相互作用，可使它们的磁矩不借助于外加磁场而自发地排列起来，导致了铁磁性、亚铁磁性、反铁磁性现象。在这种情况下，只有在足够高的温度下，热运动破坏了磁矩之间的自发排列时，才显示出磁矩在外场中取向所产生的顺磁性。包含少量磁性离子的顺磁盐构成了另外一个重要的领域。它的特点是，磁性离子处于较稀释的状态，例如 $Fe_2(SO_4)_3(NH_4^+)_2SO_4$、24 H_2O 其中顺磁离子 Fe^{+++}就处于稀释状态，离子间的相互作用弱。最初由于它们的情况比较单纯，为基础研究提供了特别有利的条件，因而受到重视。后来，在低温技术发展中，发现了以它们为基础的绝热退磁是获得极低温度的方法。顺磁共振和微波量子放大器的发展又使这一领域有了新的重要性。在这一节我们概括介绍一下一般固体的磁性，而有关包含顺磁离子的磁性材料的性质及其理论将在以后几节中加以介绍。

一、饱和电子结构的抗磁性

只有当固体内包含具有固有磁矩的电子结构时才会引起顺磁磁化(磁矩的择优取向)，但是感生的抗磁性则是普遍的。自由状态的原子很多都具有一定磁矩，但当它们结合成分子和固体时，往

并失去磁矩．具有惰性气体结构的离子晶体以及靠电子配对耦合而成的共价键晶体，都形成饱和的电子结构，没有固有磁矩，因此是抗磁性的．

离子晶体以及它们的溶液的磁性的实验测定说明，每种离子具有基本上确定的磁化率，晶体的磁化率 χ 可以写成各种离子磁化率 χ_i（i 是标志各种不同离子）之和

$$\chi=\sum_i n_i\chi_i$$

n_i 表示单位体积中 i 离子的数目其中 $\chi=M/H=\mu_0M/B$，μ_0 为真空磁导率．为了对磁化率的数量级作一估计，可以利用（8-6）式，经简单推导（对球对称的满壳层结构，$\sum_i x_i^2=\sum_i y_i^2=\sum_i z_i^2=\frac{1}{3}\sum_i r_i^2$），得

$$\chi=-\frac{\mu_0q^2}{6m}\sum_i\overline{r_i^2}$$

取 $\overline{r_i^2}\simeq10^{-16}\mathrm{cm}^2$，原子中电子数的数量级为 10，得

$$\chi\cong-5\times10^{-29}\mathrm{cm}^3$$

实际上常用摩尔磁化率

$$N\chi\cong-30\times10^{-6}\mathrm{cm}^3/\mathrm{mol}$$

上式中的 N 是阿伏伽德罗数．表 8-2 列出一些简单离子的典型实验数据，以及近似量子力学理论计算结果．它们和上述估计符合，很清楚看到 χ 随原子序数的增加而增大．

表 8-2 中另外还给出了由大量有机化合物的磁化率的实验结果，分析比较所得到的一些关于共价键的磁化率；由于键中只含两个电子，因此，相应的磁化率比一般原子的磁化率约低一个数量级．

在这里强调饱和电子结构的抗磁性，是因为往往只有在饱和

表 8-2 摩尔磁化率

		实验值$\left(10^{-6}\frac{cm^3}{mol}\right)$	理论值$\left(10^{-6}\frac{cm^3}{mol}\right)$
离　　子	F^-	−9.4	−8.1
	Cl^-	−24.2	−25.2
	Br^-	−34.5	−39.2
	I^-	−50.6	−58.5
	Na^+	−6.1	−4.1
	K^+	−14.6	−14.1
	Rb^+	−22.0	−25.1
	Cs^+	−35.1	−38.1
键	C−C	−3.7	
	C−H	−3.85	
	N−H	−5.00	
	O−H	−4.65	

电子结构时，这种抗磁性才是重要的．在非饱和结构，存在有固有磁矩，固有磁矩引起的顺磁性，将远大于上述抗磁性．因为磁矩的取向能数量级为

$$\mu_B B\langle JM_J LS|\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{s}|JM_J LS\rangle$$
$$=O(\mu_B B)\sim\frac{\hbar qB}{m}\sim\hbar\omega_c$$

当 B 是 1 T，$\hbar\omega_c$ 为 10^{-4}eV 的数量级．（$\langle JM_J LS|\boldsymbol{L}+2\boldsymbol{s}|JM_J Ls\rangle$ 可以看成为单位 1 的数量级）．而抗磁性引起的能移为

$$\frac{q^2}{8m}B^2\sum_i(\overline{x_i^2+y_i^2})=O\left[\frac{qB}{m}\right]^2 ma_0^2$$
$$\cong(\hbar\omega_c)\left(\frac{\hbar\omega_c}{\frac{q^2}{a_0}}\right)$$

其中 a_0 为玻尔半径，$a_0=\hbar^2/mq^2$，q^2/a_0 约为 27 eV．因此，可以看到磁场在 1 T 时，抗磁性的影响也要小约 10^{-5} 倍．

二、载流子的磁性

金属的内层电子和半导体的基本电子结构一样也是饱和的电子结构，因此是抗磁性的．但是另外还必须考虑载流子对磁化率的贡献．经典的例子是金、银、铜，表 8－3 比较了它们的离子和金属元素的摩尔磁化率，

表 8-3

	离子$\left(\frac{cm^3}{mol}\right)$	金属$\left(\frac{cm^3}{mol}\right)$
Cu	-18.0×10^{-6}	-5.4×10^{-6}
Ag	-31.0×10^{-6}	-21.25×10^{-6}
Au	-45.8×10^{-6}	-29.51×10^{-6}

根据以上比较，多尔夫曼首先提出导电电子显然具有顺磁性，它们部份地抵消了内层离子的抗磁性，从而使金属的抗磁性比离子的抗磁性低．

载流子的顺磁性是由电子的自旋磁矩在磁场中的取向所引起的．电子自旋磁矩$=-\frac{q}{m}\cdot\frac{\hbar}{2}=-\mu_B$．它可以有两种取向，与磁场平行或与磁场反平行，相应的取向能分别为$-\mu_B B$和$\mu_B B$．以半导体中电子为例，因为半导体中导带电子数目很少，服从玻耳兹曼统计，平均磁矩$\bar{\mu}$

$$\bar{\mu}=n\frac{\mu_B e^{\mu_B B/k_B T}-\mu_B e^{-\mu_B B/k_B T}}{e^{\mu_B B/k_B T}+e^{-\mu_B B/k_B T}}=n\mu_B\tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)$$

其中 n 为电子浓度．由此式可以看出平行自旋取向的几率大于反平行的，因而表现出不为零的平均磁矩，与磁场有相同方向（顺磁性）．一般温度下 $\mu_B B\ll k_B T$，$\tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)\simeq\frac{\mu_B B}{k_B T}$，所以有

$$\bar{\mu}=n\frac{\mu_B{}^2}{k_B T}B$$

$$\chi = n\frac{\mu_0 \mu_B^2}{k_B T}. \tag{8-8}$$

金属中的电子是高度简併的，服从费米统计规律，自旋磁矩在磁场中的取向，也会引起顺磁性，但与半导体相比有不同的特点，我们将留在下一节专门进行讨论.

磁场对于载流子运动的影响还产生一定的抗磁性. 按照经典理论载流子是不贡献抗磁性的，因为磁场对载流子的作用虽然可以改变其运动方向，但並不改变其能量. 但是按照量子理论，正如我们在第五章讨论过的那样，磁场中运动的载流子将会形成一系列分立的朗道能级，从而有可能使载流子系统能量升高，而呈现出逆磁性. 因此，载流子同时兼具顺磁性和抗磁性，实际观察到的应是两者的综合结果. 对于自由电子气可以证明抗磁性总是顺磁性的$\frac{1}{3}$，有些固体材料中的载流子就可以近似看成为自由电子. 但是有的固体材料，载流子的抗磁性大于其顺磁性，常常称为反常的抗磁性，我们将在下一节讨论反常抗磁性的原因.

三、杂质和缺陷的顺磁性

晶体中的杂质和缺陷往往具有未配对的电子，它们的自旋贡献一定的顺磁性. 研究它们的顺磁性对了解杂质和缺陷的电子结构可以提供重要的依据.

在外加磁场 B 中杂质、缺陷态分裂为两个能级，分别对应电子自旋不同取向，设杂质上电子自旋角动量为 μ_s，则能级移动为：平行自旋 $-\mu_s B$，反平行自旋 $+\mu_s B$. 在低温下，电子将主要占据在较低的能量状态. 若在垂直磁场方向加上一个交变电磁场，当频率 ω_0 满足

$$\hbar\omega_0 = 2\mu_s B$$

电子可能吸收一个电磁场量子而从低的能态跳到高的能态，此时电磁波将被强烈地吸收. 这一现象称为电子自旋共振或电子顺磁

共振.（因为$\mu_s \cong \mu_B$，可知$\omega_0 \cong \frac{2\mu_B}{\hbar}B = \gamma B$，$\gamma = 28\,\mathrm{GHz\,T^{-1}}$，通常$B$约为0.1 T左右，可见电子自旋共振频率在微波波段范围）

根据电子自旋共振讯号的强弱可以测定杂质与缺陷的密度；根据自旋共振的频率可以确定自旋磁矩μ_s，它有可能与自由电子的自旋磁矩μ_B具有不同的数值．通常称其为g因子不同，g因子的数值在一定程度上能反映自旋－轨道波函数之间的耦合．晶体中的杂质和缺陷，周围的环境並不是各向同性的，因而自旋共振现象呈现出一定的各向异性，可以根据实验上观察到的各向异性，推断晶体中杂质和缺陷周围环境的对称性．

§ 8-3 电子的泡利自旋顺磁性与朗道抗磁性

上一节已经指出载流子的顺磁性是由电子的自转磁矩在磁场中的取向所引起的．在金属的情形，电子是高度简併的，需要考虑泡利原理的影响．先讨论$T \to 0\mathrm{K}$的低温极限．图8－4(a)分别给出，没有磁场时两种自旋的电子的能量分布，其中横坐标为

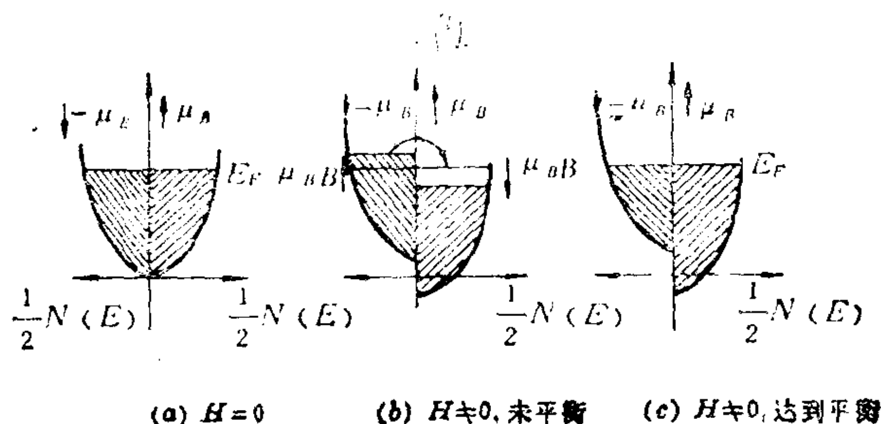


图 8-4 电子自旋顺磁性的分析

$\frac{1}{2}N(E)$，因为能态密度$N(E)$原来就同时计入了两种自旋．阴影部分表示E_F以下完全被电子填充，阴影部分的面积正好代表电

子的数目．没有磁场时，自旋相反的两种电子数目相等，总磁矩为零．存在外加磁场 B 时，平行和反平行的自旋磁矩在磁场中的取向能分别等于 $-\mu_B B$ 和 $+\mu_B B$，所以，两种自旋的电子的能量图将移动，如图 8-4 (b)所示，相应的费米能级相差 $2\mu_B B$．显然，电子填充情况将调整，如图中箭头所表示，使两边费米能级最后相等，达到图中虚线的位置．这就是说，原来在虚线以上的电子的磁矩将反转方向，由反平行转为平行于磁场．这部分电子的数目可以由在图中所占面积计算得到

$$n = \frac{1}{2}(\mu_B B)N(E_F^0)$$

(虚线接近位于原来两个 E_F^0 的中间)，而每个电子沿磁场方向的磁矩由 $-\mu_B$ 变为 $+\mu_B$，改变了 $2\mu_B$，所以产生的总磁矩为

$$\mu_B^2 N(E_F^0)B$$

磁矩的方向与外加磁场是一致的，因此，是顺磁性，磁化率为

$$\chi = N(E_F^0)\mu_0\mu_B^2 \tag{8-9}$$

称为泡利自旋顺磁性．

对于具有恒定有效质量 m^* 的近自由电子的情况，很容易验证

$$N(E_F^0) = \frac{3}{2}\frac{N}{E_F^0}$$

N 为电子总数，E_F^0 为$T\to 0$K 时的费米能级，代入(8-9)，得到：

$$\chi = \frac{3}{2}N\mu_0\frac{\mu_B^2}{E_F^0}(\text{近自由电子}) \tag{8-10}$$

从(8-8)和(8-9)式，可以看到，由于泡利原理的限制，就每一个电子的贡献来讲，金属中电子的顺磁性远远小于非简併的情况．

在 $T\neq 0$K 时，金属中电子的泡利顺磁性可以通过费米积分计算，总磁矩

$$M = \mu_B\int f(E-\mu_B B)\frac{1}{2}N(E)dE - \mu_B\int f(E+\mu_B B)\times$$

$$\times \frac{1}{2} N(E) dE$$

第一项代表平行自旋的贡献，第二项代表反平行自旋的贡献．利用第七章中讨论电子比热时相类似的步骤，可以证明

$$M = \mu_B^2 N(E_F^0) B \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right\}$$

可以看出泡利自旋顺磁磁化率基本上是不随温度变化的．$\left(\frac{kT}{E_F^0} \ll 1 \right)$金属中电子的顺磁性远小于非简并情况及不随温度变化这两个特点，都来源于电子自旋取向变化只能发生在费米面附近．

电子在磁场作用下的轨道运动可以产生抗磁性．在第五章曾经讨论过电子在磁场中的运动，电子轨道运动形成一系列朗道能级，並定性分析了德・哈斯-范・阿尔芬效应，即在很低温度、强磁场和高纯材料中，磁化强度 M 随 B 呈现出的周期性振荡结构．这种量子化效应只有在 $\hbar\omega \gg k_B T$ 时才是显著的，如果利用近自由电子近似，有效质量为 m^*，则

$$\hbar\omega = \hbar \frac{eB}{m^*} = 2\mu_B \frac{m}{m^*} B \gg k_B T$$

其中 μ_B 为玻尔磁子（$\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \mathrm{J \cdot T^{-1}}$），$k_B$ 为玻耳兹曼因子（$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \mathrm{J \cdot K^{-1}}$），代入，得

$$B \gg \frac{m^*}{m} \mathrm{T}$$

当 T 为几开尔文时，若 $m^* \cong m$，则 B 需要 $10 - 10^2 \mathrm{T}$；若 $m^* \cong 0.1\,m$，则 B 需要 $1 - 10$ T．量子化效应的另一个条件是 $\omega_c \tau = \frac{qB}{m^*}\tau \gg 1$，其中 τ 为电子的平均自由运动时间，因而需要材料比较纯，有比较大的 τ 值．在满足上述条件的情况下，电子轨道运动的抗磁性，实际上已经在第五章讨论过了．由于电子在磁场中运动形成量子化的朗道能级，而使电子系统的能量升高了，这就

呈现出抗磁性，因而称为朗道抗磁性．但是在大多数实验条件下，上述条件並不能满足，这时朗道抗磁性仍然存在，但是观察不到随磁场变化的周期性振荡结果，若仍利用自由电子近似，可以证明朗道抗磁性的磁化率：

非简併情况：$\chi = \frac{1}{3} n \mu_0 \frac{\mu_B^2}{k_B T} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2$

简併情况：$\chi = \frac{1}{3} N(E_F^0) \mu_0 \mu_B{}^2 \left(\frac{m}{m^*} \right)^2$

与泡利自旋顺磁性的结果(8-8)和(8-10)相比较，可以得到电子的总磁化率

$$\chi = 顺磁磁化率 \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \right]$$

也就是说，在 $m^* \cong m$ 时，电子呈顺磁性；在 $m^* \ll m$ 时，电子呈抗磁性．通常称后者情况为反常抗磁性．

金属中电子的泡利顺磁性和朗道抗磁性，都是取决于费米面附近的电子，而金属的费米面的形状有可能是很复杂的，並不能利用近自由电子近似．在这种情况下朗道抗磁性的理论估算变得非常复杂．在实验上观察到金属铋的反常抗磁性，($\chi \cong -200 \times 10^{-6}$ 另外还有锑(Sb)、锌(Zn)、锡(Sn)等．而这些金属的费米面都是比较复杂的．

很多半导体材料导带电子的有效质量 $m^* \ll m$，在这种情况下掺杂半导体中电子对磁化率贡献，将主要是朗道抗磁性．

上面的讨论实际上表明电子总是同时有顺磁性和抗磁性的贡献，只是在不同材料中它们之间的相对比例可能是不同的．这就使得人们希望最好有一种实验手段能直接测量出其中之一．核磁共振实验可以直接测量出电子的泡利自旋顺磁性，从而有可能把电子的顺磁性和抗磁性的贡献区分开来．由于电子的波函数在离子核的位置不等于零，电子的自旋磁矩与核磁矩之间的相互作用能为

$$\Delta E = a\bar{\mu}_s \mu_{Iz} \tag{8-11}$$

其中 μ_{Iz} 表示核磁矩，$\bar{\mu}_S$ 表示电子泡利顺磁性的平均磁矩

$$\bar{\mu}_s = \frac{\chi_{泡利} B}{N}$$

N 为单位体积中的电子数．(8-11)式中的 a 是相互作用常数，显然 a 同电子在离子核位置出现的几率 $|\psi(0)|^2$ 成正比．这种相互作用使金属中核磁共振的频率发生移动，这种现象通常称之为奈特(Knight)移动．测量金属元素的核磁共振的奈特移动，可以确定电子的泡利顺磁磁化率．

§ 8-4 顺磁性的统计理论和顺磁离子盐

大量的气体、液体和固体的顺磁性，近似服从首先由居里提出的磁化率与温度成反比的经验定律

$$\chi = \frac{c}{T}$$

不符合居里定律的情形，往往可以在相当宽的温度范围内，较好地由所谓居里-外斯定律概括：

$$\chi = \frac{c}{T+\Delta}$$

其中Δ为一常数．统计理论可以成功的说明居里定律的温度依赖关系，而且指出，由居里定律中的常数 c 可以直接给出元磁矩．正是在这个基础上，发展了通过磁化率的测量来确定原子磁矩的重要实验方法．

根据§8-1，我们知道原子(离子)的基态可以用四个量子数描述，$|J、M_J、L、S>$，其固有磁矩为

$$\boldsymbol{\mu}_J = g_J \frac{q}{2m} \boldsymbol{J}$$

其模等于

$$\mu_J = g_J \frac{q\hbar}{2m}\sqrt{J(J+1)} = g_J\sqrt{J(J+1)}\mu_B$$

在外磁场中它的空间取向是量子化的，表现在角动量分量$(\boldsymbol{J})_z$只可以取$M_J\hbar = -J\hbar, \cdots, J\hbar$等$(2J+1)$个不同值．相应地沿磁场的磁矩分量为$(-M_J g_J \mu_B)$．磁场中磁矩的取向能表现为，原来简并的$(2J+1)$个量子态在磁场中的分裂（塞曼分裂），$M_J$态的分裂能级为$M_J g_J \mu_B B$．如果能近似认为只有这最低的$(2J+1)$个能态是被热激发的（大多数情况确实如此），不同磁矩取向的统计平均就归结为对$(2J+1)$个分裂能级求统计平均．

$$\bar{\mu} = \frac{\sum\limits_{M_J=-J}^{+J}(-M_J g_J \mu_B)\, e^{-\frac{M_J g_J \mu_B B}{k_B T}}}{\sum\limits_{M_J=-J}^{J} e^{-\frac{M_J g_J \mu_B B}{k_B T}}} \tag{8-12}$$

引入

$$x = \frac{J g_J \mu_B B}{k_B T}$$

(8-12)式可以表示成

$$\bar{\mu} = J g_J \mu_B \frac{\partial}{\partial x}\left[\ln \sum_{M_J=-J}^{J} e^{-(M_J/J)x}\right] \tag{8-13}$$

对数中的几何级数可以求和如下：

$$\sum_{M_J=-J}^{J} e^{-(M_J/J)x} = e^x\left[1 + e^{-\frac{x}{J}} + \cdots + (e^{-\frac{x}{J}})^{2J}\right]$$

$$= e^x\left[\frac{1 - e^{-[(2J+1)/J]x}}{1 - e^{-x/J}}\right]$$

$$= \frac{e^{\left(\frac{2J+1}{2J}\right)x} - e^{-\left(\frac{2J+1}{2J}\right)x}}{e^{\frac{x}{2J}} - e^{-\frac{x}{2J}}}$$

所以

$$\ln\sum_{M_J} e^{-\left(\frac{M_J}{J}\right)x} = \ln\left[e^{\frac{2J+1}{2J}x} - e^{-\left(\frac{2J+1}{2J}\right)x}\right]$$

$$-\ln\left[e^{\frac{x}{2J}} - e^{-\frac{x}{2J}}\right]$$

而

$$\frac{\partial}{\partial x}\ln\sum_{M_J} e^{-\left(\frac{M_J}{J}\right)x} = \frac{2J+1}{2J}\coth\left[\frac{2J+1}{2J}x\right]$$

$$-\frac{1}{2J}\coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$

$$= B_J(x)$$

$B_J(x)$常称为布里渊函数．代入(8-13)式则有

$$\bar{\mu} = J g_J \mu_B B_J(x) \tag{8-14}$$

对于 $x = \frac{J g_J \mu_B B}{k_B T} \ll 1$ 的情况，可以把 $B_J(x)$ 对 x 展开为幂级数，只保留最低项，利用在 $x \ll 1$ 时，

$$\coth x = \frac{1}{x}\left(1 + \frac{x^2}{3} - \frac{x^4}{45} + \cdots\right)$$

可以得到

$$B_J(x) \cong \frac{1}{3}\left(\frac{J+1}{J}\right)x$$

则

$$\bar{\mu} = \frac{J g_J \mu_B}{3}\left(\frac{J+1}{J}\right)x$$

代进 x 的值，并注意到 $\mu_J = g_J\sqrt{J(J+1)}\mu_B$，可以把上式写成

$$\bar{\mu} \cong \frac{\mu_J^2}{3k_B T}B$$

且

$$\chi = \frac{\mu_0 \mu_J^2}{3k_B T} \tag{8-15}$$

从(8-15)式可以得出居里定律　由实验常数 c 确定固有磁矩 μ_J.

$x \ll 1$ 的条件，在常温和一般磁场强度情况下是可以满足的.

这个条件简化来看就是 $\mu_B B \ll k_B T$，当 B 为 1 T时，$\mu_B B \sim 10^{-23}$ J，而室温时 $KT \sim 10^{-21}$J。

在极低温、强磁场条件下，有可能 $x=\dfrac{Jg_J\mu_B B}{k_B T}\gg 1$. 当 $x\to\infty$时，由于

$$\coth x=\frac{e^{ax}+e^{-ax}}{e^{ax}-e^{-ax}}\to 1$$

所以

$$B_J(x)\to 1$$

则

$$\bar{\mu}=Jg_J\mu_B$$

也就是说，这是达到了饱和状态，平均磁矩不再随磁场增加而增大，意味着所有磁矩都处于取向能最低的状态，磁矩沿磁场方向上的最大投影为 $Jg_J\mu_B$. 可以看出饱和磁矩并不等于固有磁矩

$$\frac{\bar{\mu}_{饱和}}{\mu_J}=\sqrt{\frac{J}{J+1}}$$

J 越小时这种差别越大. 这是量子效应，表示磁矩永远不能完全沿磁场方向取向. 只有当 $J\to\infty$时过渡到经典极限. 图 8-5 中为

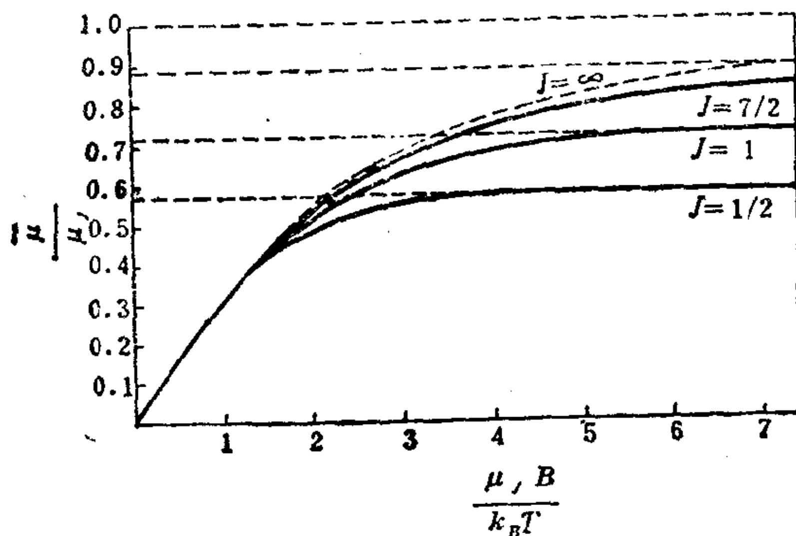


图 8-5 $(\bar{\mu}/\mu_J)$随$\left(\dfrac{\mu_B B}{k_B T}\right)$的变化

了对比不同的 J，把 $(\bar{\mu}/\mu_J)$ 作为 $(\mu_J B/k_B T)$ 的函数表示了出来，其中 $J=\infty$ 的虚线代表经典理论的结果.

前面的统计理论把磁性原子(或离子)看成是自由的，除去外磁场以外，不受其它的影响. 顺磁盐中离子处于稀释的状态，相互作用较弱，应比较接近上述理论所讨论的自由磁矩的情况. 实验确实证明，稀土族离子磁化率的实验结果在大多数情况下与上述的理论相符合. 根据实验磁化率推导出的磁矩 μ_J(以 μ_B 为单位)和根据洪德规律推导出的 $g_J\sqrt{J(J+1)}$ 列在表 8-4 中，只有 Sm、Eu 离子的结果和理论不相符.

表 8-4　三价稀土族离子的有效玻尔磁子数

离　子	电子层结构	基　态	$P_{计算}=g_J\sqrt{J(J+1)}$	$P_{实验}$
Ce^{3+}	$4f^1 5s^2p^6$	$^2F_{5/2}$	2.54	2.4
Pr^{3+}	$4f^2 5s^2p^6$	$^3H_4$	3.58	3.5
Nd^{3+}	$4f^3 5s^2p^6$	$^4I_{9/2}$	3.62	3.5
Pm^{3+}	$4f^4 5s^2p^6$	$^5I_4$	2.68	—
Sm^{3+}	$4f^5 5s^2p^6$	$^6H_{5/2}$	0.84	1.5
Eu^{3+}	$4f^6 5s^2p^6$	$^7F_0$	0	3.4
Gd^{3+}	$4f^7 5s^2p^6$	$^8S_{7/2}$	7.94	8.0
Tb^{3+}	$4f^8 5s^2p^6$	$^7F_6$	9.72	9.5
Dy^{3+}	$4f^9 5s^2p^6$	$^6H_{15/2}$	10.63	10.6
Ho^{3+}	$4f^{10} 5s^2p^6$	$^5I_8$	10.60	10.4
Er^{3+}	$4f^{11} 5s^2p^6$	$^4I_{15/2}$	9.59	9.5
Tm^{3+}	$4f^{12} 5s^2p^6$	$^3H_6$	7.57	7.3
Yb^{3+}	$4f^{13} 5s^2p^6$	$^2F_{7/2}$	4.54	4.5

表 8-5 中列出了由铁族离子磁化率的实验结果所确定的 μ_J. 在大多数情况下，它们和洪德规律所计算的 $g_J\sqrt{J(J+1)}$ 没有任何明显的联系. 在发现这种矛盾以后，就有不同科学家都发现，如果只计入自旋所产生的磁矩，则大多数情况，与实验导出的 μ_J 相符(比较表中所列 $2\sqrt{S(S+1)}$ 的值与实验值). 换一句话说，在铁族

表 8-5 铁族离子的有效玻尔磁子数

离　子	电子层结构	基　态	$P_{计算}=g\sqrt{J(J+1)}$	$P_{计算}=g\sqrt{S(S+1)}$	$P_{实验}$
Ti^{3+}, V^{4+}	$3d^1$	$^2D_{3/2}$	1.55	1.73	1.8
V^{3+}	$3d^2$	$^3F_2$	1.63	2.83	2.8
Cr^{3+}, V^{2+}	$3d^3$	$^4F_{3/2}$	0.77	3.87	3.8
Mn^{3+}, Cr^{2+}	$3d^4$	$^5D_0$	0	4.90	4.9
Fe^{3+}, Mn^{2+}	$3d^5$	$^6S_{5/2}$	5.92	5.92	5.9
Fe^{2+}	$3d^6$	$^5D_4$	6.70	4.90	5.4
Co^{2+}	$3d^7$	$^4F_{9/2}$	6.63	3.87	4.8
Ni^{2+}	$3d^3$	$^3F_4$	5.59	2.83	3.2
Cu^{2+}	$3d^3$	$^2D_{5/2}$	3.55	1.73	1.9

盐中原子似乎失去了全部轨道磁矩，这种现象称为“轨道淬灭”.

实际上有时还需要考虑以下两方面的影响：(1) 存在其它的激发态；(2) 原子四周的晶体场．激发态的作用包括两个方面，以前在统计求和时只计入了基态 J 的不同 M_J，即 $\sum_{M_J=-J}^{+J}\cdots$，实际上还存在其它的 J 态，这些态占据的相对几率为

$$e^{-\Delta E/k_BT}$$

ΔE 表示激发态与基态的能级差，所以对于能级很高的激发态 ($\Delta E \gg k_BT$) 相对几率很小，可以略去．但是若激发态能级比较低，则就需要考虑．另外，在§ 8-1 讨论原子的磁矩时，只计入了一级微扰项，即相同 J 不同 M_J 之间的作用，当然还有二级微扰项

$$E^{(2)}=\sum_i \frac{|\langle j|\mu_z|i\rangle|^2}{E_i-E_j}B^2$$

提供感生磁矩

$$\frac{\partial E^{(2)}}{\partial B}=2\sum_i \frac{|\langle j|\mu_z|i\rangle|^2}{E_j-E_i}B$$

对于基态而言，$E_j - E_i > 0$ 为感生顺磁性，一般称为范·夫累克

(Van Vleck)顺磁性，这种磁化率贡献的数量级为

$$\frac{\mu_B^2}{\text{激发能}}$$

与统计平均的顺磁磁化率 $\mu_J^2/3k_BT$ 相比较，看出，只有当激发能接近 k_BT 时，范·夫累克顺磁性才是重要的．稀土离子Sm^{3+}和Eu^{3+}有较低的激发态，需要考虑激发态的影响．

所谓原子四周的晶体场的作用是指顺磁离子与附近其它离子的静电相互作用，这种晶体场对于磁性离子的状态可以有重要影响．特别是铁族离子，它的磁性来自未满的 $3d$ 壳层，而 $3d$ 壳层是比较靠外的，受到的晶体场影响较大．在§8-1 曾分析了多电子原子的 L-S 耦合过程：计入原子内电子之间的库仑相互作用，耦合成总的轨道角动量 L，这时为$(2L+1)(2S+1)$重简并；计入自旋-轨道相互作用 $-\alpha\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$，耦合成总角动量 $\boldsymbol{J}$．对于铁族离子有

$$\text{晶体场} > -\alpha\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$$

这时首先要考虑晶体场的作用，晶体场是非球形对称的场，轨道的$(2L+1)$重简并被破坏，发生能级分裂，分裂的具体情况与晶体场的性质有关．当分裂以后的基态其轨道部分是非简并的，就意味着轨道磁矩平均为零，只剩下自旋磁矩的贡献，这就是轨道淬灭．再进一步计入自旋-耦合作用往往只有很小的修正．而对于稀土离子则不然，稀土族的离子的未满的 $4f$ 壳层则较深地隐在离子的内部，而且具有更强的自旋轨道耦合作用，因而往往

$$\text{晶体场} < -\alpha\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$$

这时，首先耦合成总角动量 $\boldsymbol{J}$，基态是$(2J+1)$重简并，进一步计入晶体场作用，可能破坏$(2J+1)$重简并，但是通常只有很小的修正，可以略去．所以对于稀土离子晶体场的作用不足以破坏自旋轨道耦合，离子得以保持它的固有磁矩 μ_J．

由于顺磁共振技术的发展，对于晶体场中磁性离子状态的研究有了很深入的发展，并且，在这个基础上产生了利用顺磁晶体的

噪音极低的微波量子放大器.

§ 8-5 铁磁性和分子场理论

工业技术上广泛应用的磁性材料主要是铁磁性材料，最主要的铁磁性物质是铁、钴、镍等几种元素和以它们为基的合金. 另外，还发现有少数其它元素，以及一些非铁磁性元素的合金和化合物也具有铁磁性.

铁磁性和顺磁性、抗磁性相比较是一种很强的磁性. 以硅钢软磁材料为例，在 10^{-6} 特斯拉的磁场下它就可以达到接近饱和的磁化强度，在同样的磁场下顺磁磁化强度 $N\mu_J^2B/3k_BT$ 则大约只有饱和强度 $N\mu_J$ 的 10^{-9}（室温下 $k_BT=4\times10^{-21}$ 焦尔，$\mu_BB=10^{-29}$ 焦尔）.

铁磁材料只有在所谓铁磁居里温度以下才具有铁磁性. 在居里温度以上，铁磁材料转变为顺磁性的. 表 8-6 列出几种铁磁性元素的铁磁居里温度 θ_f，由于 θ_f 可以是很低的温度，严格讲，一般对铁磁物质的划分只有相对的意义. 随着低温测量技术的发展才发现一些稀土元素在低温度转变为铁磁性.

表 8-6

	Fe	Co	Ni	Gd	Dy	Ho	Er
铁磁居里温度 θ_fK	1043	1383	627	292	85	20	20
顺磁居里温度 θ_pK	1093	1428	650	317	151	85	42

铁磁性的另一个基本特点是在外磁场中的磁化过程的不可逆性，称为磁滞现象. 图 8-6 是一个典型的磁化曲线，表示磁化过程中磁化强度与磁场的变化关系. OA 表示对于未磁化的样品施加磁场 H，随 H 增加磁化强度不断增加，当 H 增加到 H_s 时磁化强度

达到饱和强度 M_s. 达到饱和以后，再减小磁场，磁化强度并不是可逆地沿原始的磁化曲线下降，而是沿着图中 AB变化. 在B点磁场已减为零，但磁化强度并没有消失. 只有当磁场沿相反方向增加到 $-H_c$时，磁化才变为零，H_c 称为矫顽力. 继续增加反向磁场到

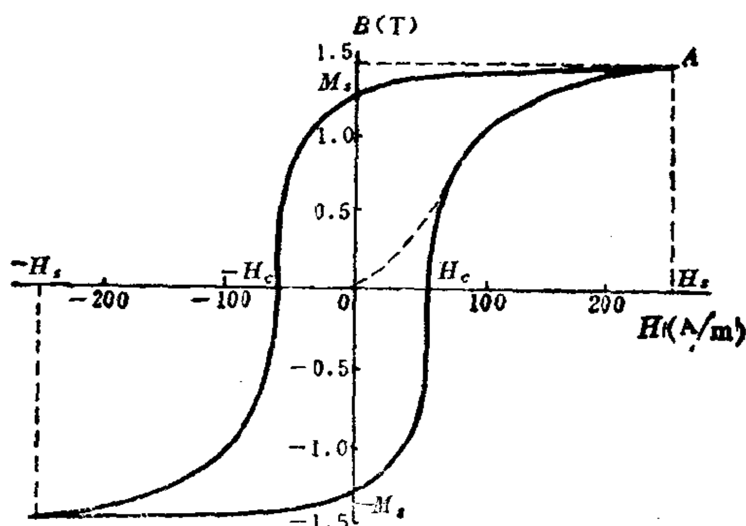


图 8-6 磁化曲线

$-H_s$可以使磁化强度达到反向的饱和. 这时如果再由$-H_s$增加到H_s，磁化强度将完成如图示的回线，称为磁滞回线. 不同的铁磁材料的磁化曲线可以有很大的差别. 例如，许多软磁材料的矫顽力H_c只有 1 安/米量级，而一般硬磁材料的矫顽力则在 10^4安/米以上. 在技术应用上，正是利用了具有各种磁化性能的材料来满足各种不同的需要.

早在本世纪初，由外斯提出的理论提供了对铁磁性现象的基本了解，外斯理论的基本点可以这样说明：

1. 顺磁性是靠外加磁场的作用，使顺磁体内的元磁矩平行于外场排列，从而产生磁化. 而外斯假设，铁磁体的强磁性首先是由于铁磁体内部存在一定的相互作用，使元磁矩“自发地”平行排列起来，形成“自发磁化”.

2. 实际宏观的铁磁体内，包含许多自发磁化的区域，它们的

磁化方向不同，因此，总的磁化强度为零，这种自发磁化的区域被称为“磁畴”．外加磁场的作用仅仅是促使不同磁畴的磁矩取得一致的方向，从而使铁磁体表现出宏观的磁化强度．

以后的发展证实了外斯所提出的理论假说．产生自发磁化的相互作用，在量子力学发展的基础上得到了适当的说明．磁畴的存在，以及外磁场下磁畴的变化都已通过直接的实验观察得到证实．

一、自发磁化

外斯假设，在铁磁体内的元磁矩除去受外加磁场 $\boldsymbol{B}$的作用外，还受到一个内部的“分子场”$\gamma\boldsymbol{M}$的作用，$\boldsymbol{M}$表示铁磁体的磁化强度，γ是一个常数．分子场以唯象的形式概括了驱使不同元磁矩平行排列的内部相互作用．按照外斯的假设，作用在铁磁体内的元磁矩的有效场为

$$\boldsymbol{B}_e=\boldsymbol{B}+\gamma\boldsymbol{M}$$

设铁磁体内单位体积有N个原子，原子角动量的量子数为J．在有效场的作用下，磁化强度可以直接引用前面关于顺磁磁化理论的结果(8-14)写出来：

$$\boldsymbol{M}=N\bar{\mu}=NJg_J\mu_B B_J(x) \tag{8-16}$$

其中

$$x=\frac{Jg_J\mu_B}{k_BT}(B+\gamma M) \tag{8-17}$$

(8-16)和(8-17)之间消去x以后就可以得到任意外磁场B($B=\mu_0H$)作用下所产生的磁化强度．现在是讨论不借助外磁场的自发磁化，所以$B=0$，并把(8-16)和(8-17)写成下列以x为参数的方程

$$\begin{cases} M=NJg_J\mu_B B_J(x) & (8\text{-}18)\\ M=\dfrac{k_BT}{\gamma Jg_J\mu_B}x & (8\text{-}19)\end{cases}$$

图 8-7 以图线方式表示出以上两方程，由两个图线的交点可以直

接求得磁化强度M，我们注意，(8-19)是一条直线，斜率为

$$\frac{kT}{\gamma J g_J \mu_B}$$

正比于温度T. 在图中画出了高低不同的三个温度：$T_3>T_2>$

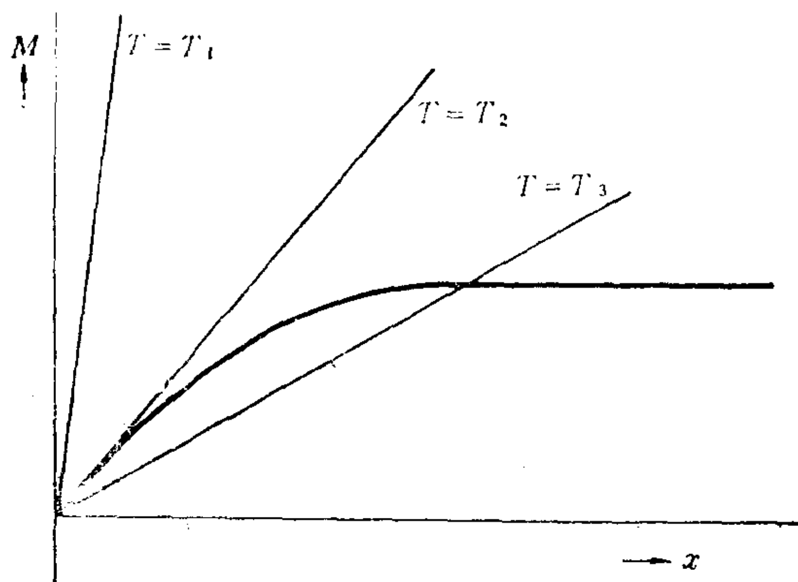


图 8 7 自发磁化图解

T_1，很容易看到，当$T\to 0$K，交点的x将趋向∞，所得到的磁化强度将为$NJg_J\mu_B$，即所有磁矩完全平行排列. 随着T升高，交点的x将不断减小，相应的磁化强度将随着$B_J(x)$曲线下降. 当温度升至图中T_2的情形，x和M都趋于原点，两图线在原点相切；自发磁化M在这时正好降为0. 对于更高的温度如图中T_3，两图线只有在原点的交点，所以，不再存在自发磁化.

以上的分析表明：外斯的分子场理论很自然地说明了自发磁化的现象，温度T_2对应于铁磁居里温度θ_f. 根据两图线在原点相切的条件可以具体导出θ_f如下：在原点附近，$x\ll 1$，布里渊函数

$$B_J(x)\approxeq\frac{(J+1)}{3J}x$$

(8-18)成为

$$M=\frac{1}{3}N(J+1)g_J\mu_B x$$

在 $T=\theta_f$ 时，要求(8-18)和(8-19)在原点相切，归结为它们的斜率相同，即

$$\frac{k\theta_f}{\gamma J g_J \mu_B}=\frac{1}{3}N(J+1)g_J\mu_B$$

或

$$k\theta_f=\frac{\gamma}{3}NJ(J+1)g_J^2\mu_B^2$$

$$=\frac{1}{3}\gamma N\mu_J^2 \qquad (8-20)$$

其中 $\mu_J=\sqrt{J(J+1)}g_J\mu_B$ 为原子磁矩值.

(8-20)表明居里温度与分子场常数 γ 成正比.从数量级来讲，(8-20)左方表示相当于居里温度的热运动能量，(8-20)的右方表示在分子场中的取向能. 所以，上述结果表明，当温度升到居里温度时，热运动已经达到可以和分子场作用相比拟，从而破坏了铁磁性.

外斯理论还具体给出了在居里温度以下自发磁化强度与温度的关系. 如果以

$$M_0=NJg_J\mu_B \qquad (8-21)$$

为 M 的单位，以居里温度 θ_f 为温度的单位，自发磁化强度和温度的关系将具有普适的形式，因为引用(8-20)和(8-21)可以把决定 M 的两个方程(8-18)和(8-16)改写成

$$\begin{cases}\dfrac{M}{M_0}=B_J(x)\\[2ex]\dfrac{M}{M_0}=\dfrac{1}{3}\left(\dfrac{J+1}{J}\right)\left(\dfrac{T}{\theta_f}\right)x\end{cases}$$

消去 x 以后，显然将得到 (M/M_0) 作为 (T/θ_f) 的函数. 图 8-8 给出几个不同 J 值的 $(M/M_0)\sim(T/\theta_f)$ 的函数在同一图上还给出

铁、钴、镍的实验值．我们看到，实验值较好地与$J=\frac{1}{2}$的理论曲线符合．自发磁化的实验值是由图 8-6 的磁化曲线的饱和磁化强度 M_s 确定的，因为，这种情形表示所有磁畴的磁化趋于一致，宏观的磁化直接表现了磁畴的磁化强度．当然，这时候还有外加磁场的作用，但它远远低于分子场的作用，基本上不影响自发磁化的强度．例如，以 $\gamma N\mu_J$ 估计分子场的数量级，应用(8-20)，根据一般的θ_f 值计算，将得到分子场$\cong 10^7$特斯拉，远远大于外加的饱和磁场值 $B_s(B_s=\mu_0 H_s)$．

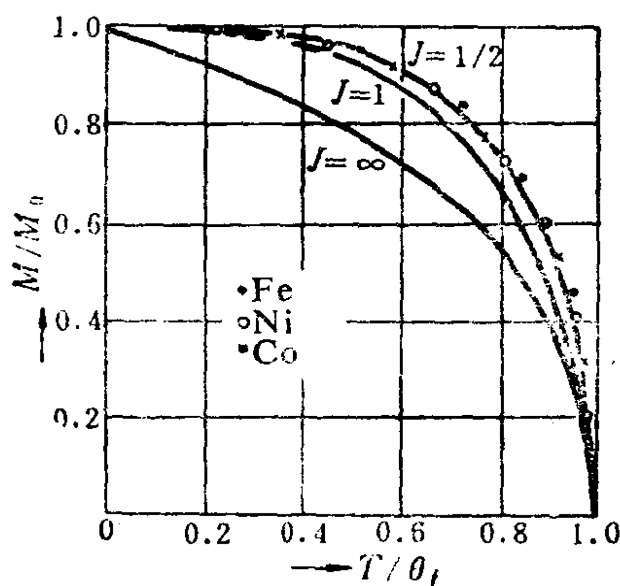


图 8-8　自发磁化和温度

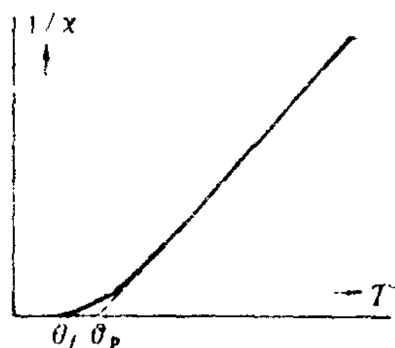


图 8-9　高温顺磁性

二、高温顺磁性

实验表明，在居里温度以上，铁磁体失去了铁磁性而转变为顺磁性．图 8-9 示意地表示出，实际铁磁体在铁磁居里温度以上顺磁磁化率χ和温度的关系．

在高温方面，$1/\chi$ 和T近似为直线关系，表明χ遵循居里-外斯定律

$$\chi = \frac{C}{T-\theta_p}$$

式中 θ_p 是图中高温直线部份外插到横轴上的截距，通常称为顺磁居里温度. 我们看到由于在 θ_f 附近图线的上凹形式，θ_p 略高于 θ_f，在表 8-5 中已经列出了几种元素的 θ_p 值.

外斯理论对于铁磁体的高温顺磁性也给予了适当的说明.

前面看到，在 θ_f 以上，不再存在自发磁化. 这时必须有外加磁场才能产生磁化. 为了讨论外磁场引起的顺磁磁化现象，可以和在讨论一般顺磁性时的情形一样，对(8-18)中的布里渊函数采用 $x \ll 1$ 的近似形式：

$$M = \frac{1}{3} N(J+1) g_J \mu_B x$$

代入(8-16)得：

$$M = \frac{N}{3} \frac{J(J+1) g_J^2 \mu_B^2}{k_B T} (B + \gamma M)$$

$$= \frac{N \mu_J^2}{3 k_B T} (B + \gamma M) \qquad (8\text{-}22)$$

(8-22)实际上就是一般的顺磁居里定律，但是，外磁场 B 被有效场 $B+\gamma M$ 所代替. (8-22)右端的第二项可以根据(8-20)用 θ_f 表示，得到

$$M = \frac{N \mu_J^2}{3 k_B T} B + \frac{\theta_f}{T} M$$

从而求出磁化率

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{N \mu_0 \mu_J^2 / 3 k_B T}{(1 - \theta_f / T)}$$

$$= \frac{N \mu_0 \mu_J^2}{3 k_B (T - \theta_f)}$$

这样，外斯的分子场理论也说明了高温顺磁性服从居里-外斯定律这一事实. 但是按照这个理论，θ_p 和 θ_f 是相同的，这是和实际情况不相符的.

§ 8-6 自发磁化的局域电子模型

外斯分子场的假设虽然成功地说明了自发磁化，但是，在量子力学发展以前，磁矩之间怎样会产生这样强的相互作用（$\cong 10^3$ 特斯拉）是难以理解的. 1928 年海森堡首先提出了近邻原子之间直接交换作用，指出了外斯分子场的实质. 这种直接交换作用模型通常称为海森堡交换模型，由于模型中所讨论的参与交换作用的电子是局域在原子附近的，故又称局域电子模型.

首先以氢分子为例，说明什么是交换作用，实际上正是氢分子的量子力学理论提供了解决这个问题的线索. 图 8-10 表示两个氢原子 a 和 b，虚线示意地表示它们的 1 s 轨道，分别用波函数 φ_a 和 φ_b 表示. 先不考虑自旋，设两个电子 1 和 2 分别各处一个轨道

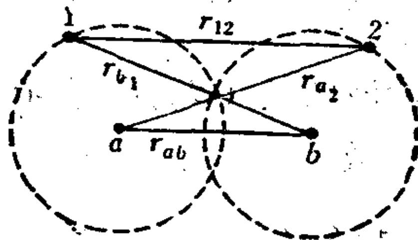


图 8-10 氢分子

上，当考虑了两个原子之间的相互作用时，可以得到以下两个能量不同的状态

$$\phi_S=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_a(\boldsymbol{r}_1)\varphi_b(\boldsymbol{r}_2)+\varphi_a(\boldsymbol{r}_2)\varphi_b(\boldsymbol{r}_1)]$$

$$\phi_A=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_a(\boldsymbol{r}_1)\varphi_b(\boldsymbol{r}_2)-\varphi_a(\boldsymbol{r}_2)\varphi_b(\boldsymbol{r}_1)]$$

其中 $\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2$ 表示电子 1 和 2 的位置坐标，相应能量分别为

$$E_S=2\varepsilon_0+K+J_e$$

$$E_A=2\varepsilon_0+K-J_e$$

e_0表示氢原子 1 s 电子的能量，K与J表示考虑原子之间相互作用之后能量的变化．K表示库仑相互作用能

$$K=\int\varphi_a^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_b^*(\boldsymbol{r}_2)V_{ab}\varphi_a(\boldsymbol{r}_1)\varphi_b(\boldsymbol{r}_2)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2$$

其中V_{ab}为两原子之间的相互作用函数

$$V_{ab}=q^2\left(\frac{1}{r_{ab}}-\frac{1}{r_{a2}}-\frac{1}{r_{b1}}+\frac{1}{r_{12}}\right)$$

各r表示核 a、核 b、电子 1、电子 2 之间的距离．而

$$J_e=\int\varphi_a^*(\boldsymbol{r}_1)\varphi_b^*(\boldsymbol{r}_2)V_{ab}\varphi_a(\boldsymbol{r}_2)\varphi_b(\boldsymbol{r}_1)d\boldsymbol{r}_1d\boldsymbol{r}_2$$

J称为交换能．

Φ_S和Φ_A对两个电子的空间坐标分别是对称和反对称的．考虑到自旋以后，由于泡利原理，Φ_S只能和反对称的自旋函数

$$\downarrow\uparrow\quad \frac{1}{\sqrt{2}}[S_+(1)S_-(2)-S_+(2)S_-(1)] \tag{8-23}$$

相乘以得到反对称化的波函数（S_+、S_-表示正、反自旋函数）；Φ_A则只能和对称的自旋函数

$$\uparrow\uparrow\quad \begin{cases} S_+(1)S_+(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[S_+(1)S_-(2)+S_+(2)S_-(1)] \\ S_-(1)S_-(2) \end{cases} \tag{8-24}$$

相乘以得到反对称化的波函数．正如(8-23)和(8-24)中所标明，它们分别代表两个电子自旋相反和相互平行的状态，前者为单态（自旋量子数$S=0$），后者为三重态（自旋量子数$S=1$，$M_S=1, 0, -1$）．

上面扼要引述的氢分子理论的结论表明，两个氢原子结合在一起时，能量依赖于两个电子的自旋取向：自旋相反时，能量为$K+J_e$；自旋平行时，能量为$K-J_e$．它们的差别决定于交换能

J_e. 我们知道，氢分子中 $J_e<0$，自旋相反的状态能量更低，所以氢分子的基态正是采取这个状态. 如果设想交换能具有正值 $J_e>0$，那末，自旋平行时能量将更低. 也就是说，在这样的条件下，原子之间的相互作用将促使它们的自旋相互平行. 因此，原子之间正的交换能提供了一种如外斯所设想的使磁矩平行排列的相互作用.

正是由于能量依赖于两个电子的自旋取向，我们可以引入自旋哈密顿量. 两个电子的总自旋 $\boldsymbol{s}=\boldsymbol{s}_1+\boldsymbol{s}_2$

$$\boldsymbol{s}^2=(\boldsymbol{s}_1+\boldsymbol{s}_2)^2=\boldsymbol{s}_1^2+\boldsymbol{s}_2^2+2\,\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2$$

已知 $\boldsymbol{s}_1^2$ 和 $\boldsymbol{s}_2^2$ 的本征值为 $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)=\frac{3}{4}$. $\boldsymbol{s}^2$ 的本征值，$S(S+1)$ 对于单态为 0，三重态为 2，所以

$$2\,\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2=\begin{cases}-\dfrac{3}{2},\text{单态}\\[2ex]+\dfrac{1}{2},\text{三重态}\end{cases}$$

这样我们可以引入自旋哈密顿量

$$H^{\text{自旋}}=2\,\varepsilon_0+K-\frac{J_e}{2}-2\,J_e\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2$$

使得当两个电子自旋相反时能量为 E_S；自旋平行时能量为 E_A. 如果把能量零点取在 $2\,\varepsilon_0+K-\frac{J_e}{2}$，则

$$H^{\text{自旋}}=-2\,J_e\boldsymbol{s}_1\boldsymbol{s}_2 \tag{8-25}$$

一般情况下的交换能和氢分子的交换能是相似的. 假如每个原子上不只有一个电子，在每个原子中它们组成总的自旋 $\boldsymbol{S}$（按洪德定则），这时仍可证明，在两个原子离得比较远时，还可用(8-25) 的形式来表示两原子之间的相互作用. 如两个原子 i 和 j 的自旋角动量为 $\boldsymbol{S}_i$ 和 $\boldsymbol{S}_j$，它们之间的交换作用一般可以写成

$$-2\,J_{ij}\boldsymbol{S}_i\cdot\boldsymbol{S}_j$$

J_{ij} 为相应的交换积分. 因为J_{ij}决定于两个原子轨道之间的重叠,所以,在晶体中可以只考虑近邻之间的交换能. 一个原子在它 z 个近邻中的交换能可以写成

$$-2J_e\boldsymbol{S}_0\cdot\sum_{j=1}^{z}\boldsymbol{S}_j$$

$\boldsymbol{S}_0$是所考虑的原子的自旋,$\boldsymbol{S}_j(j=1,2,\cdots,z)$ 表示近邻原子的自旋. $\boldsymbol{S}_0$,$\boldsymbol{S}_j$乘上 $g_S\mu_B$ 就成为它们的磁矩 $\boldsymbol{\mu}_0,\boldsymbol{\mu}_j$, 所以上式也可以用原子磁矩表示为

$$-\left(\frac{2J_e}{g_S^2\mu_B^2}\sum_j\boldsymbol{\mu}_j\right)\cdot\boldsymbol{\mu}_0 \tag{8-26}$$

(8-26)具有 $\boldsymbol{\mu}_0$ 在一个外场中的取向能的形式,也就是说, 对于 $\boldsymbol{\mu}_0$ 讲, 交换能的作用相当于一个有效场

$$\frac{2J_e}{g_S^2\mu_B^2}\sum_j\boldsymbol{\mu}_j \tag{8-27}$$

它决定于各近邻的磁矩 $\boldsymbol{\mu}_j(j=1,2,\cdots,z)$

磁化强度为$\boldsymbol{M}$时,铁磁体内各原子磁矩可以取各种不同的值,但是, 它们的统计平均值显然是

$$\bar{\mu}=\frac{\boldsymbol{M}}{N}$$

N为单位体积内的原子数目. 如果,(8-27)中各 $\boldsymbol{\mu}_j$ 都简单地用统计平均值代替,结果就得到外斯分子场的形式:

$$\gamma\boldsymbol{M},$$

其中分子场常数

$$\gamma=\frac{2J_ez}{Ng_S^2\mu_B^2} \tag{8-28}$$

这样,就为外斯的唯象理论提供了一定的说明,并且给出了对分子场常数的估计.

将(8-28)代入(8-18)得到(这里假设只有自旋有贡献,(8-20)

中 $J=S$)

$$k\theta_f=\frac{2z}{3}[S(S+1)]J_e \tag{8-29}$$

(8-29) 表明 $k\theta_f$ 应具有交换能 J_e 的数量级. 对于 $\theta_f\cong 1000\,\text{K}$, $k\theta_f\cong 0.1\ \text{eV}$,这和交换积分的一般数量级是一致的.

值得注意,虽然交换能导致了磁矩之间的相互作用,但是,从氢分子的例子可以看出,它起源于原子之间的库仑相互作用V_{ab}. 交换能与磁矩之间的联系完全是泡利原理的结果. 由于泡利原理自旋取向的不同决定了电子空间分布的不同(对称或反对称),从而影响了库仑相互作用. 分子场当作一个磁场作用来看具有难以理解的巨大强度(10^3特斯拉),但在这样一个量子力学效应中得到了很自然的解释.

§ 8-7 自 旋 波

1930 年布洛赫(Bloch)基于海森堡模型提出了自旋波的概念,用于讨论在低温区中自然磁化强度与温度的关系,得到了 $M(T)$随 $T^{3/2}$变化的规律,通常称为布洛赫 $T^{3/2}$定律.

根据局域电子模型,铁磁体的基态是所有自旋沿同一方向排列. 在低温下,铁磁体除处于基态外,还有一定几率处于低的激发态. 容易想到,一个自旋反转可以得到最低的激发态. 但是,由于每个自旋都与它近邻的自旋相耦合,所以一个自旋的反转不是简正模式,所有自旋的运动将耦合在一起. 从量子力学观点,由于反转的自旋可以处在各个不同的格点上,它们是能量简并的N个量子态,相互作用的微扰有可能使它们组合成能量更低的量子态.

在这里我们讨论一维的原子链(如同在晶格振动时一样),把自旋之间的相互作用写为$-2JS_1\cdot S_2$,并且把S做为经典矢量处理. 为简单起见,只考虑原子链中最近邻自旋之间的相互作用. 这样涉及第 p 个自旋的项是

$$-2J\boldsymbol{S}_p\cdot(\boldsymbol{S}_{p-1}+\boldsymbol{S}_{p+1})$$

如果把 p 格点上的磁矩写成 $\boldsymbol{\mu}_p=-g\mu_B\boldsymbol{S}_p$，于是有

$$-\boldsymbol{\mu}_p\cdot[(-2J/g\mu_B)(\boldsymbol{S}_{p-1}+\boldsymbol{S}_{p+1})]$$

此式的形式可以理解为有一个有效磁场 $\boldsymbol{B}_p^{有效}$，作用在第 p 个自旋上的有效磁场是

$$\boldsymbol{B}_p^{有效}=-(2J/g\mu_B)(\boldsymbol{S}_{p-1}+\boldsymbol{S}_{p+1})$$

根据力学定理，角动量 $\boldsymbol{S}$ 的变化速率等于作用自旋上的力矩 $\boldsymbol{\mu}_p\times\boldsymbol{B}_p^{有效}$，即

$$\frac{d\boldsymbol{S}_p}{dt}=\boldsymbol{\mu}_p\times\boldsymbol{B}_p^{有效}=2J(\boldsymbol{S}_p\times\boldsymbol{S}_{p-1}+\boldsymbol{S}_p\times\boldsymbol{S}_{p+1})$$

写成分量形式是

$$\frac{dS_p^x}{dt}=2J[S_p^y(S_{p-1}^z+S_{p+1}^z)-S_p^z(s_{p-1}^y+S_{p+1}^y)] \tag{8-30}$$

对于 dS_p^y/dt 与 dS_p^z/dt 有类似的方程．方程(8-30)是非线性的．如果激发的幅度很小，则取所有的 $S_p^z=S$，并略去 S^x 和 S^y 相乘的项，这样就得到一个近似的线性方程组：

$$\begin{cases} dS_p^x/dt=(2JS)(2S_p^y-S_{p-1}^y-S_{p+1}^y) \\ dS_p^y/dt=-(2JS)(2S_p^x-S_{p-1}^x-S_{p+1}^x) \\ dS_p^z/dt=0 \end{cases}$$

与第三章中讨论晶格振动时相仿，设其解的形式为

$$\begin{aligned} S_p^x&=u\exp[i(pka-\omega t)] \\ S_p^y&=v\exp[i(pka-\omega t)] \end{aligned} \tag{8-31}$$

式中的 u，v 是常数，a 为晶格常数，p 为标志格点位置的整数代入(8-30)得到：

$$\begin{aligned} -i\omega u&=(2JS)(2-e^{-ika}-e^{ika})v \\ &=(4JS)(1-\cos ka)v; \\ -i\omega v&=-(2JS)(2-e^{-ika}-e^{-ika})u \end{aligned}$$

$$= -(4JS)(1-\cos ka)u$$

变换成与 p 无关的二个方程，有解条件为

$$\begin{vmatrix} i\omega & (4JS)(1-\cos ka) \\ -(4JS)(1-\cos ka) & i\omega \end{vmatrix} = 0$$

得：

$$\omega = (4JS)(1-\cos ka)$$

这就是一维单原子链中自旋波的色散关系，如图 8-11 所示. 代回(8-31)式，得到关系 $v=-iu$，这相应于自旋绕 z 轴(有序化方向)做进动，这种进动在晶格中的传播就是自旋波. 相邻原胞之间位相的变化由(8-31)式中的波数矢量 k 决定，当然它们的波数矢量也是定义在简约布里渊区之内. 图 8-12 中给出了自旋波的示意图. 它表明一个特定的自旋反向对能量并不有利，如果让所有自

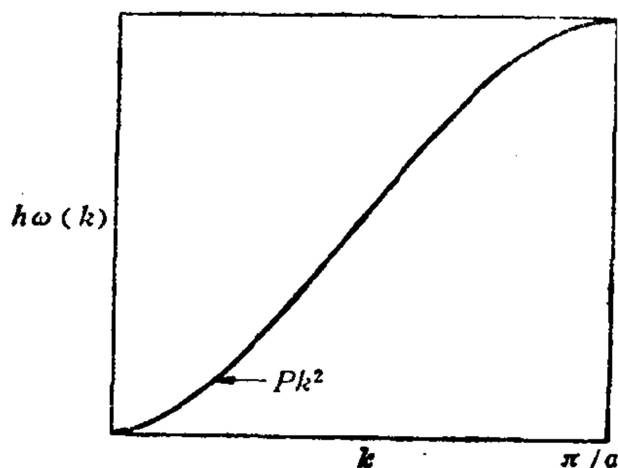


图 8-11 一维自旋波的色散关系

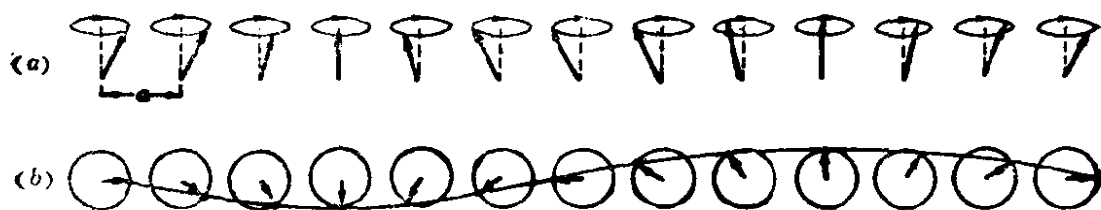


图 8-12 低能量的激发态：自旋波、自旋矢量在圆锥面上进动，相邻格点方向有相同的位相差

旋分担这一反向，就可以构成能量低得多的激发态．对于长波极限 $ka \ll 1$，于是 $(1-\cos ka) \cong \frac{1}{2}(ka)^2$，因此

$$\omega \cong (2Jsa^2)k^2$$

频率正比于 k^2．在晶格振动时，相同的极限条件下 ω 正比于 k．

三维晶体，可以进行类似的讨论，对于具有最近邻相互作用的铁磁性立方点阵，色散关系是：

$$\omega \cong 2JS\left[Z - \sum_{R^s} \cos(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{R}_s)\right]$$

其中 $\boldsymbol{R}_s$ 表示最近邻格矢量，z 为配位数，求和是对 z 个近邻进行，在 $ka \ll 1$ 的极限条件下，立方晶系三种晶格都有

$$\omega \cong (2JSa^2)k^2$$

式中 a 是晶格常数．

和晶格振动中的格波相类似，自旋波是代表一种集体运动，根据量子理论它的能级是量子化的．

$$E_k = \left(n_k + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_k$$

常把自旋波的量子称作磁振子，激发一个磁振子，相当于一个自旋的反转．

根据以上结果，可以讨论低温下自发磁化强度与温度的依赖关系．温度为 T 时，波数为 $\boldsymbol{k}$ 的自旋波的平均粒子数为

$$\bar{n}(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/k_BT} - 1}$$

这个式子可以用计算平均声子数的同样办法得到．注意到每激发一个磁振子相当于一个自旋反向；则有

$$M(T) = M(0)\left[1 - \frac{1}{NS}\sum_{k} \bar{n}(\boldsymbol{k})\right]$$

亦可写成：

$$M(T)=M(0)\left[1-\frac{V}{NS}\int\frac{k^2dk}{(2D)^3}\frac{1}{(e^{\hbar\omega k/k_BT}-1)}\right]$$

引入状态密度函数 $N(\omega)$，就可以把对 $\boldsymbol{k}$ 的积分换成对ω的积分，若把自旋波的色散关系统一写成

$$\hbar\omega=Dk^2$$

则有

$$N(\omega)d\omega=\pi\left(\frac{\hbar}{D}\right)^{\frac{3}{2}}\omega^{1/2}d\omega$$

则

$$M(T)=M(0)\left[1-\frac{V}{N}\frac{\pi}{S}\left(\frac{\hbar}{D}\right)^{3/2}\int\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}\omega^{1/2}d\omega\right]$$

引入 $\xi=\hbar\omega/k_BT$，由于在低温极限，积分上限可延伸至∞

$$M(T)-M(0)\left[1-\frac{V}{N}\frac{\pi}{S}\left(\frac{\hbar}{D}\right)^{3/2}T^{3/2}\int_0^\infty\frac{1}{e^\xi-1}\xi^{1/2}d\xi\right]$$

所以有：

$$\frac{\Delta M(T)}{M(0)}=\frac{M(0)-M(T)}{M(0)}=aT^{3/2}.$$

a 为一系数，与材料的性质有一定的关系．这就是关于磁化强度的布洛赫 $T^{3/2}$定律．

用自旋波模型不仅得到了布洛赫 $T^{3/2}$定律，比较好地说明了低温下 $M(T)$的变化规律．五十年代后期人们用中子非弹性散射技术和自旋波共振方法，在实验上观测到自旋波，并对自旋波的特性进行了研究．

对于绝缘体磁性材料，局域电子模型是比较成功的，但是在讨论金属的磁性时它遇到了一些困难，而能带理论比较成功．

§ 8-8 自发磁化的能带模型

金属磁性材料中原子磁矩不是整数，例如铁是 2.21 μ_B，钴是 1.70 μ_B，镍是 0.6 μ_B，这与自由原子磁矩的大小相差很远．局

域电子交换模型不能说明金属磁性材料的磁性，而能带模型却比较成功地说明了金属磁性材料的磁性以及原子磁矩的非整数性。

图 8-13 中给出了过渡族金属中 3 d 和 4 s 能带的示意图，数

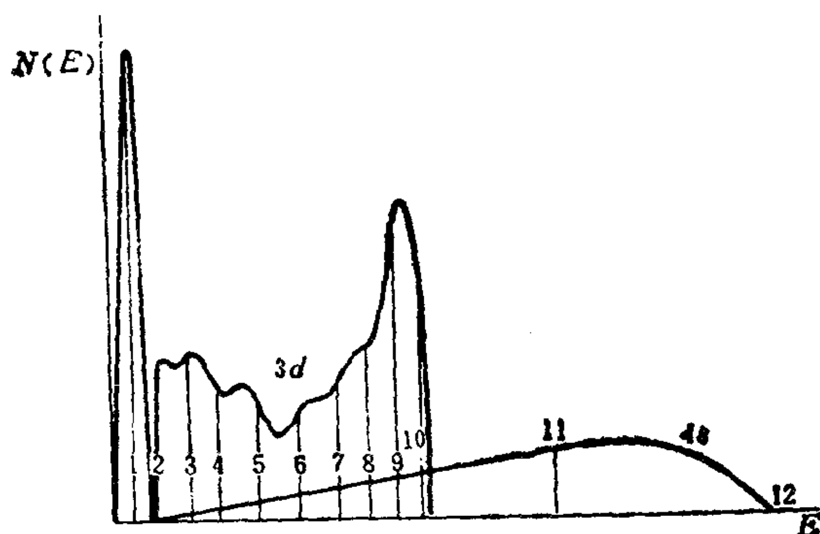


图 8-13 过渡金属中的 3 d 和 4 s能带

目 1、2、3、···表示原子的平均电子数及与之相对应的费米能级位置，可以看出3 d 与4 s 带是交迭在一起的. 自发磁化的能带模型认为，3 d 电子虽然存在能带结构，但是它是相当局域的，电子之间的交换作用使自旋简并的电子能带发生分裂，如图 8-14 所示意. 图中(a)是没有计入电子之间交换作用的情况，$N_+(E)$与$N_-(E)$分别表示自旋向上和自旋向下的态密度函数，这时电子正、反自旋是简并的，$[N_+(E)=N_-(E)=\frac{1}{2}N(E)]$自旋磁矩相互抵消，而不显示磁性. 图中($b$)表示考虑交换作用后，能带分裂成不对称的形式，从图上可以看出自旋向上的电子比自旋向下的电子数目多，在3d 能带中形成未被抵消的自发磁矩，因而可能发生自发磁化. 发生自发磁化是要满足一定条件的，下面按照斯托纳(Stoner)的模型做一下简单的说明. 在不计入磁的相互作用时，电子能量本征值为 e_k， 它与自旋取向无关。在计入磁相互作用后，近似认为

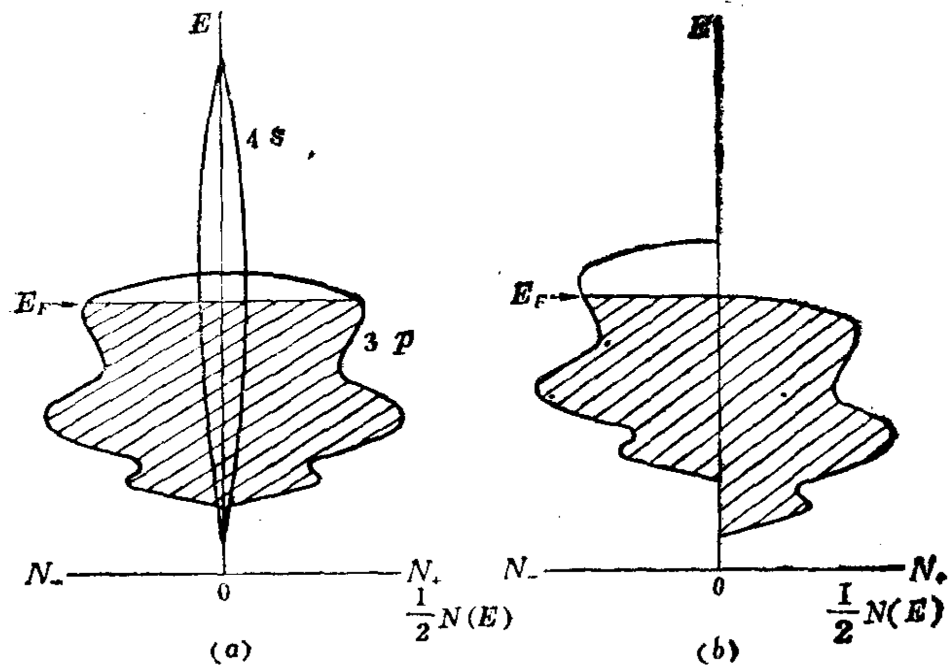


图 8-14 交换作用使自旋简并电子能带的分裂

电子能量本征值变为

$$\varepsilon_{k\sigma}=\varepsilon_k+Un_{-\sigma} \tag{8-32}$$

其中 σ 表示电子自旋取向，有正↑、负↓两种可能性，$n_{-\sigma}$表示自旋为 σ 的平均电子数

$$n_\sigma=\frac{1}{N}\sum_k \bar{n}_{k\sigma}$$

$\bar{n}_{k\sigma}$为波数为 $\boldsymbol{k}$、自旋为σ 态中占据电子数. 这样，每个原子的平均电子数 n 和相对磁矩大小 m（以玻尔磁子为单位）分别为

$$n=n\uparrow+n\downarrow$$

$$m=n\uparrow-n\downarrow$$

(8-32)式第二项表明了自旋为 σ的电子与自旋为$-\sigma$ 电子之间的相互作用，相互作用能用U表示. 在这个基础上可以得到系统中电子的平均能量

$$E=\frac{1}{N}\sum_{k\sigma}\varepsilon_{k\sigma}\bar{n}_{k\sigma}=\frac{1}{N}\sum_{k\sigma}\varepsilon_k\bar{n}_{k\sigma}+Un\uparrow n\downarrow$$

讨论$T=0$K的情况，在不计入磁相互作用时，其非磁性介为：

如

$$\begin{cases}\varepsilon_{k\sigma}<E_F & 则\quad \bar{n}_{k\sigma}=1\\ \varepsilon_{k\sigma}>E_F & 则\quad \bar{n}_{k\sigma}=0\end{cases}$$

现在讨论在计入磁的相互作用以后这种状态的稳定性．在费米面下面，自旋向下的能带中取δE宽度的电子数$\frac{1}{2}N(E_F)\delta E$，将它放在自旋向上的能带中，如图3-15所示．这种变化使ε_k部分能量

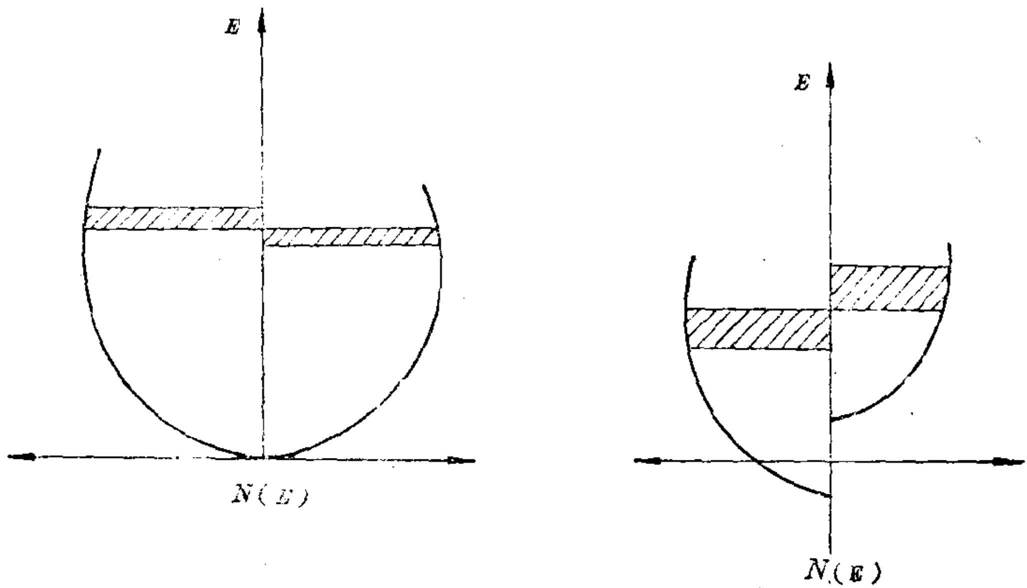


图3-15　斯托纳模型

（即非磁相互作用能）增加ΔE_1

$$\Delta E_1=\frac{1}{2}N(E_F)(\delta E)^2$$

而使磁相互作用能减少ΔE_2

$$\Delta E_2=U\left[\frac{n}{2}+\frac{1}{2}N(E_F)\delta E\right]\left[\frac{n}{2}-\frac{1}{2}N(E_F)\delta E\right]-U\frac{n^2}{4}$$

$$=-U\frac{1}{4}N^2(E_F)(\delta E)^2$$

两部分能量变化相加得到：

$$\Delta E=\Delta E_1+\Delta E_2=\frac{1}{2}N(E_F)\left[1-\frac{UN(E_F)}{2}\right](\delta E)^2 \tag{8-33}$$

由此可知，当在费米面附近由自旋向下的能带内移 δE 范围内的电子到自旋向上的能带中时，引起的能量变化与 δE 的平方有关。当

$$1-\frac{UN(E_F)}{2}>0$$

时，表示 $\Delta E>0$，这就意味着非磁性态是稳定的，即两种自旋数目相同时，体系能量较低，无自发磁化。

对于这种非磁性状态是稳定状态的情况下，可以讨论其顺磁磁化率。设外磁场 B_0沿 Z 方向，不同自旋取向的电子能量分别为：

$$\varepsilon_{k\uparrow}=\varepsilon_k+Un\downarrow-\mu_B B_0$$

$$\varepsilon_{k\downarrow}=\varepsilon_k+Un\uparrow+\mu_B B_0$$

表明自旋向上和自旋向下能带之间的分裂，差值

$$2\delta E=E_k\downarrow-E_k\uparrow=U(n\uparrow-n\downarrow)+2\mu_B B_0$$

而从图上可以看出

$$n\uparrow-n\downarrow=N(E_F)\delta E$$

可以得到

$$\delta E=\frac{\mu_B B_0}{\left[1-\frac{UN(E_F)}{2}\right]}$$

这就是自旋倒向的能量范围，我们在§8-3讨论过未计入交换作

用时的泡利顺磁性，那时自旋倒向的能量范围为 $\mu_B B_0$，可见在计入交换作用后增加了因子

$$S=\frac{1}{1-\frac{UN(E_F)}{2}}$$

同样，每一个自旋倒向，相当于磁矩改变2 μ_B，所以产生的总磁矩为

$$2\mu_B\frac{1}{2}N(E_F)\cdot\delta E=2\mu_B{}^2\frac{\frac{1}{2}N(E_F)}{1-\frac{UN(E_F)}{2}}B$$

磁化率

$$\chi=\mu_B{}^2\frac{N(E_F)}{1-\frac{UN(E_F)}{2}}.$$

与§ 8-3 的结果相比，磁化率增加了 S 倍，通常称 S 为斯托纳因子。当$\frac{1}{2}UN(E_F)=1$时，$S\to\infty$ 或者说磁导率$\to\infty$. 这时，只要有无限小的磁场就可使系统产生不为零的磁化——自发磁化. $\frac{1}{2}UN(E_F)=1$ 称为斯托纳条件.

当$\frac{1}{2}UN(E_F)>1$ 时，(8-33)式表示的$\Delta E<0$，这时磁性状态是稳定的，即自旋向下的电子要转向自旋向上的状态，产生自发磁化. 图 8-16 中示意画出两种典型情况，(a)表示强铁磁性，带中自旋向下的电子全部转为自旋向上；(b) 表示弱铁磁性，只有部份电子自旋反向. 一个能带中的电子是否处于磁性状态，是强铁磁性还是弱铁磁性依赖于能带结构的 $N(E)$和 U.

根据以上讨论，原则上可以通过能带计算，求出金属的磁矩，

从能带模型的观点，具有非整数磁矩是很自然的．一般认为s带的电子对铁磁性是没有贡献的(即处于非磁性状态)，d带贡献的大小依赖于能带的性质．以N_i为例，有10个价电子，饱和磁化说明每个原子只有0.58个电子磁矩．能带模型认为，它是有9.42个价电子处在d带，0.58个电子在s带．d带中的9.42个电子中，5个是自旋向上，4.42个是自旋向下．因而解释了为什么每个原子只有0.58个电子磁矩。能带模型也可以说明某些合金的性质．

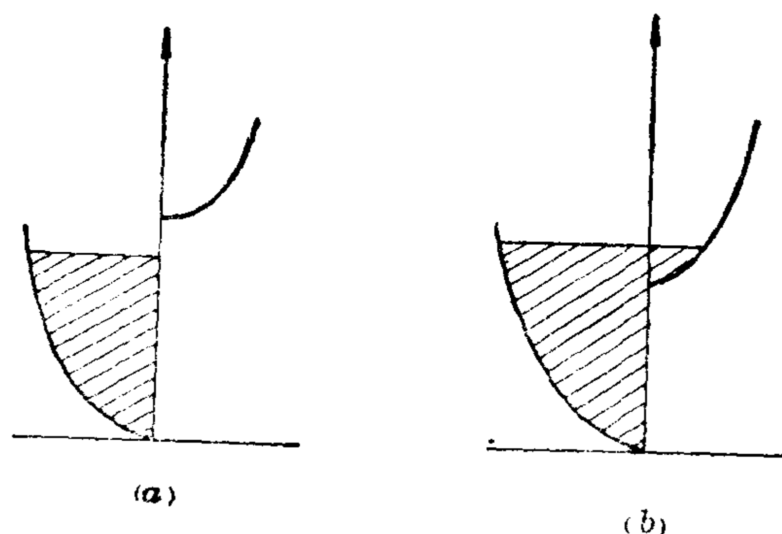


图 8-16　自发磁化的两种典型情况

§ 8-9　磁畴和技术磁化

在经过仔细抛光的铁磁体表面上，滴上含有细铁粉末的胶体液后，由于磁化方向不同的磁畴界面处，存在强的局部磁场，吸引磁粉集中到畴界附近，因此，在显微镜下面可以直接观察到由磁粉勾画出的磁畴图形．图8-17是一个多晶硅钢样品的粉末图形．粉末图形方法的发展不仅以直接的实验证实了磁畴的存在，并且对磁畴的深入研究起了十分重要的作用．

促使铁磁体的自发磁化分割成为磁畴的根本原因是自发磁化



图 8-17 多晶硅钢的粉末图

所产生的静磁能

$$\frac{\mu_0}{2}\int H^2 d\tau$$

图 8-18(a)示意地表示整个铁磁体均匀磁化而不分磁畴的情形. 在这种情况下,正负磁荷分别集中在两端,所产生的磁场分布在整个铁磁体附近的空间内,因而有较高的静磁能. 图 8-18(b)表示分割成为两个磁化相反的磁畴以后的情况,这时磁场主要局限在铁磁体两端附近. 图 8-18(c)表示磁场的范围随着磁畴的再分割而不断缩小,从而使静磁能不断降低. 所以,从静磁能来看,自发磁化将趋向于分割成为磁化方向不同的磁畴,以降低静磁能,而且,分割愈细,静磁能愈低.

但是,同时应当看到,由于磁畴之间的界壁(畴壁)破坏了两边磁矩的平行排列,使交换能增加,所以畴壁本身具有一定的能量. 磁畴的分割意味着在铁磁体中引入更多的畴壁,使畴壁能增加. 由于这个缘故,磁畴的分割并不会无限地进行下去,而是进行到再

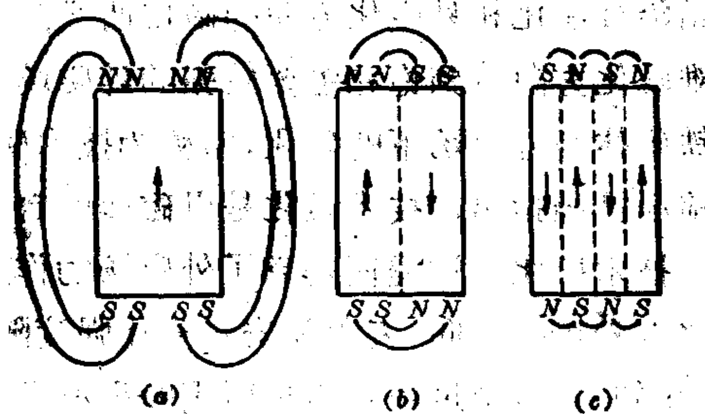
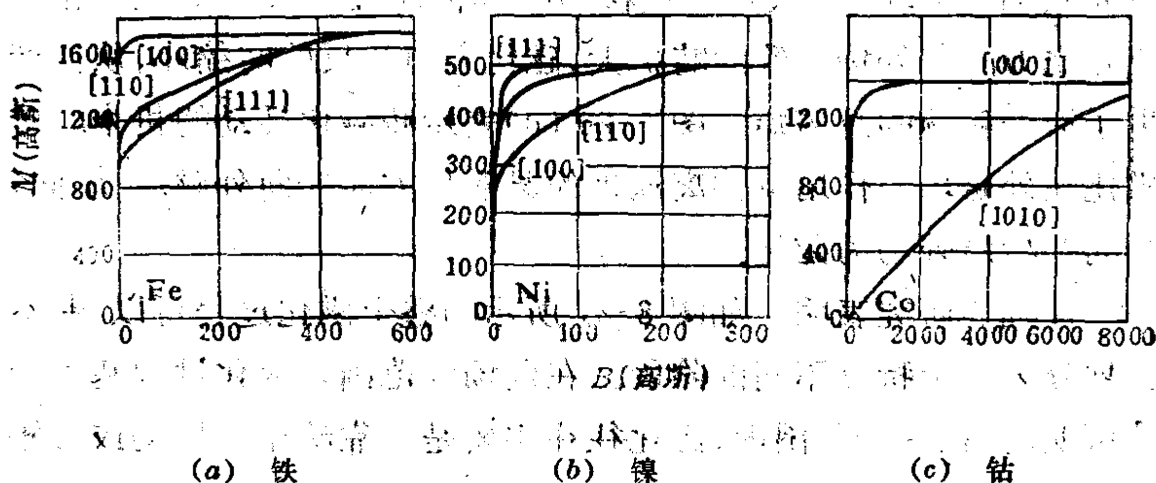


图 8-18 磁畴的分割和静磁能



(a) 铁　　(b) 镍　　(c) 钴

图 8-19 磁化的各向异性

分割所增加的畴壁能将超过静磁能的减少。

一个磁畴本身的自发磁化方向与晶体的方向密切有关。每一种晶体都有它的"易磁化方向"，沿易磁化方向自发磁化的能量最低，所以，一般磁畴的自发磁化倾向于沿着晶体的易磁化方向。铁和镍都是立方对称晶体，铁的易磁化方向是沿立方轴的方向，而镍的易磁化方向，则是沿立方对角线。钴是六角对称的晶体，它的易磁化方向就是六角对称轴。如对单晶的铁磁体，沿着它的难磁化方向施加外磁场而达到饱和，就意味着自发磁化最后都转到难磁化的方向上来，因此需要相当大的磁场。图 8-19 对比了实验所测

得的铁、镍、钴沿难磁化和易磁化方向的磁化曲线．从图上很清楚地看到，沿难磁化方向达到饱和需要较强的外磁场．

宏观的铁磁体在外磁场下的磁化，常称为技术磁化，以区别于自发磁化．前面已经指出，技术磁化是以磁畴的自发磁化为基础的．概括地讲，技术磁化的过程便是靠了外磁场的作用．使愈来愈多的自发磁化取外场的方向，表现为宏观磁化强度随着外磁场增强而增长．现在知道，这个过程是通过所谓畴壁移动和畴磁矩的转动两种不同机构来实现的．图 8-20 示意地表示出这两种机构．图8-20(a)表示，未加外磁场时，四个磁化方向不同的畴，总的磁矩为 0．图 8-20 (b)表示畴壁移动的机构，我们看到，畴壁的移动使磁化方向与外场一致的畴扩大，磁化方向相反的畴缩小，从而产生了沿外磁场的总磁矩　图 8-20 (c)表示畴磁化转动的机构，畴磁化在外磁场的作用下偏离原来的易磁化方向转向外磁场方向，从而产生沿外场的磁化．

仔细的研究表明，如图 8-21 所示的整个磁化过程可以基本上划分为三个特点不同的阶段．在弱场的范围，磁化过程基本上是可逆的，在这个范围内，磁化往往主要是依靠畴壁的移动或磁矩的转动．在更强的磁场中，我们看到，磁化曲线陡峻地上升，这一部分，磁化基本上是不可逆的，而且，仔细的实验证明，磁化的增长并不是平滑的，而是由微小的跃变组成的．这个范围内的磁化主要是靠畴壁移动，但是，畴壁显然采取了大幅度突然移动的方式，移动具有不可逆的性质．再继续提高磁场，磁化曲线变为比较

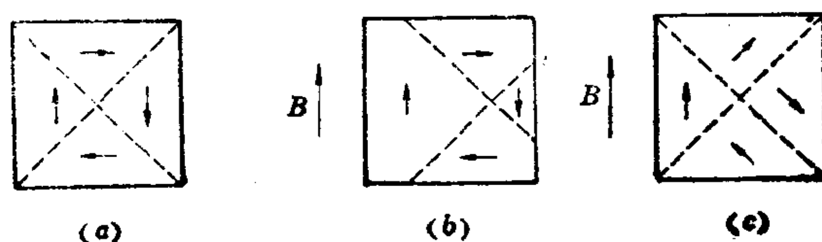
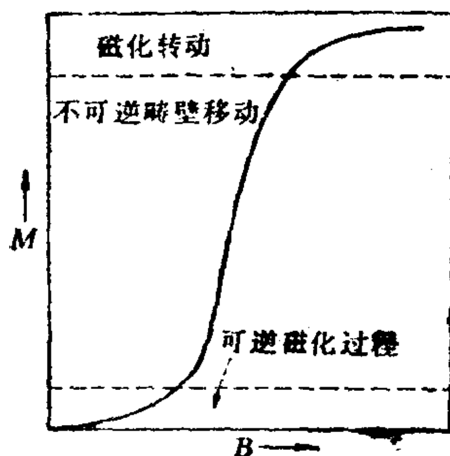


图 8-20　技术磁化机构



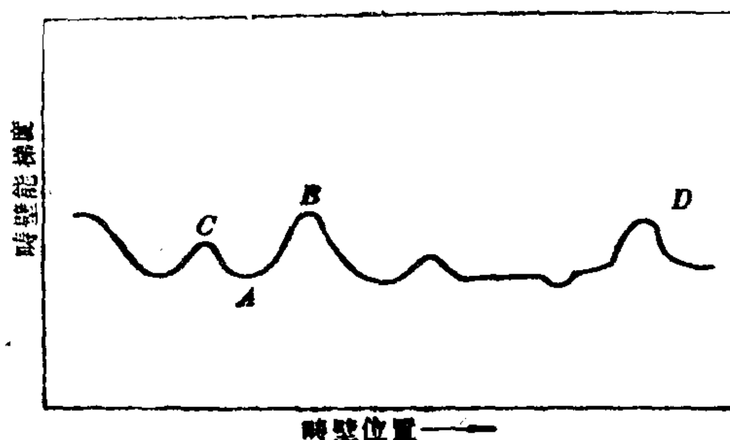


图 8-21　磁化过程的分析　　　　图 8-22　晶体的不均匀性和畴壁能的示意

缓慢地上升直到饱和．这一部分磁化主要是靠了磁矩的转动．

技术磁化的特征灵敏地依赖于实际晶体的状态，晶体的内应力、杂质、合金中的沉淀相等都可以对技术磁化的特征有决定性的影响．这是由于晶体中的不均匀性可以直接影响着畴壁移动的机构．可以用图 8-22 对这个问题作粗浅的说明．图中示意地表示，由于晶体内存在不均匀性，畴壁处在不同位置时，它的能量起伏不一．平常畴壁将处在某一相对能量极小点，如图中 A 点．当施加外磁场时，畴壁将发生移动，使方向与外磁场方向一致(或接近)的畴扩大以降低自发磁化和外场的相互作用．在弱场的范围，畴壁移动比较小，畴壁仍旧在极小值 A 点附近，当撤去外场时，畴壁将回到 A 点，因此畴壁的移动是可逆的，一旦磁场加大到使畴壁可以超越如图示的峰点 C 或 B 时，畴壁将作大幅度的移动，这种移动显然是不可逆的．根据这样的了解，就不难看到晶体状态和技术磁化特征之间的联系．例如，能使畴壁超越能量梯度的峰值而作大幅度不可逆移动的磁场强度密切地联系着材料的矫顽力，因为，矫顽力可以看作是能够致使一半体积的磁畴反向的磁场强度．所以，晶体中不均匀性愈强烈，矫顽力就愈高．实际制造高矫顽力的硬磁材料的工艺，常常是靠了引入能抑制畴壁运动的不均匀性，如利

用杂质和适当的制造工艺产生强烈的晶格畸变，利用合金中沉淀第二相……等．相反，如果材料中抑制畴壁移动的不均匀性比较软（即图 8-22 中能量梯度曲线起伏不很显著），则在外磁场作用下畴壁将作较大的可逆移动，在这种情况下，可得到较高的磁导率和较低的矫顽力．例如，铁作为软磁材料，经过高度的纯化和高温退火消除内应力，可以达到很高的磁导率和很低的矫顽力．

§ 8-10 反铁磁性和亚铁磁性

根据磁矩相互作用的交换能理论，当交换能是负值时，磁矩将倾向于采取反平行的排列．在铁磁性的交换能理论提出以后，有人就从理论上探讨了这种可能性．后来发现的反铁磁性和亚铁磁性正是以这种磁矩反平行的排列为基础的．图 8-23 和 8-24 示意地表示反铁磁性和亚铁磁性磁矩反平行排列的特点．图 8-23 表示，相邻近的磁矩反平行的排列和铁磁自发磁化相似，可以导致整个晶体中磁矩的自发的有规则的排列．但在反铁磁性的情形，两种相反的磁矩正好抵消，总的磁矩为0；而在亚铁磁性的情形，两种磁矩大小不同，反平行排列导致了一定的自发磁化．所以亚铁磁性和铁磁性相似，同样具有以自发磁化为基础的强磁性和磁滞等类似的技术磁化特征．

由于反铁磁体的磁矩排列并不产生有效磁化，所以表现为顺磁性．反铁磁体的磁化率随温度变化具有图 8-25 所示的共同特点，磁化率具有一个尖锐的峰值．在峰值的低温一方，其磁矩基本上保持着上述的反平行排列，类似于铁磁体居里温度以下的平行排列．在这个范围内，磁化率是随温度而增加的，这是由于磁矩的反平行排列作用起着抵制磁化的作用，随着温度提高，反平行排列的作用逐步减弱，因而磁化率不断增加．峰值反映了自发的反平行排列消失的温度，常称为奈尔温度．在奈尔温度以上，顺磁磁化的机构和前面讨论的一般顺磁性相似，因此，磁化率随温度升高而



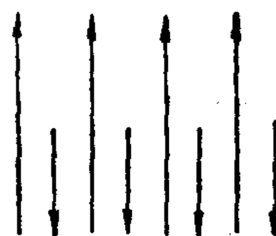


图8-23　反铁磁性的磁矩排列　　　图8-24　亚铁磁性的磁矩排列

下降，磁化率在高温遵循居里-外斯定律.

$$\chi=\frac{C}{T+\theta}$$

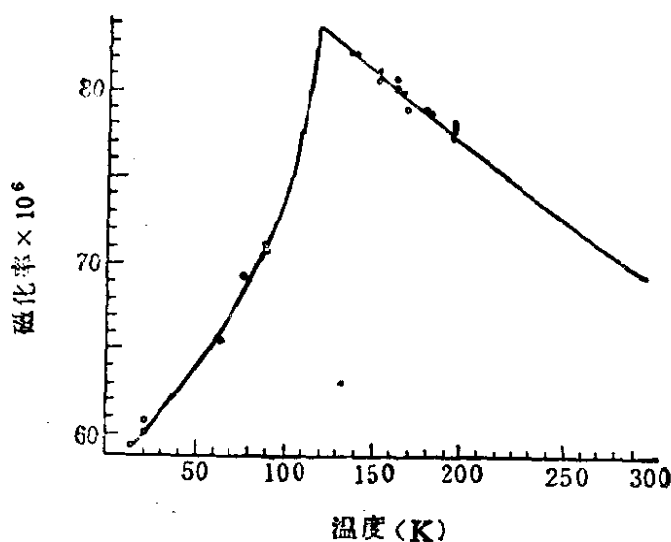


图 8-25　反铁磁体 MnO 的磁化率和温度

值得注意，分母中常数$\theta>0$，符号和铁磁体高温顺磁性正好相反，显然它反映了反平行排列作用的影响.

中子进入晶体除去受原子核的散射作用外，还受到原子磁矩的作用。利用这个事实，反铁磁体中，磁矩的规则排列通过中子衍射得到了直接的证实.图 8-26 是反铁磁的MnO晶体中Mn离子磁矩反平行排列的情形. MnO 具有 NaCl 结构，Mn离子可以看成由(111) 密排面叠成的面心立方结构，我们看到，同一(111)面上，磁

矩相互平行，相邻面的磁矩是反平行的.

从一般磁性来讲，铁氧体大体类似于金属铁磁材料，但是具有高电阻率的特点. 铁氧体的发展提供了在高频率应用的磁性材料，并且为微波和电子计算机技术提供了一系列有重要作用的新元件，下面对铁氧体的亚铁磁性作一些扼要的说明.

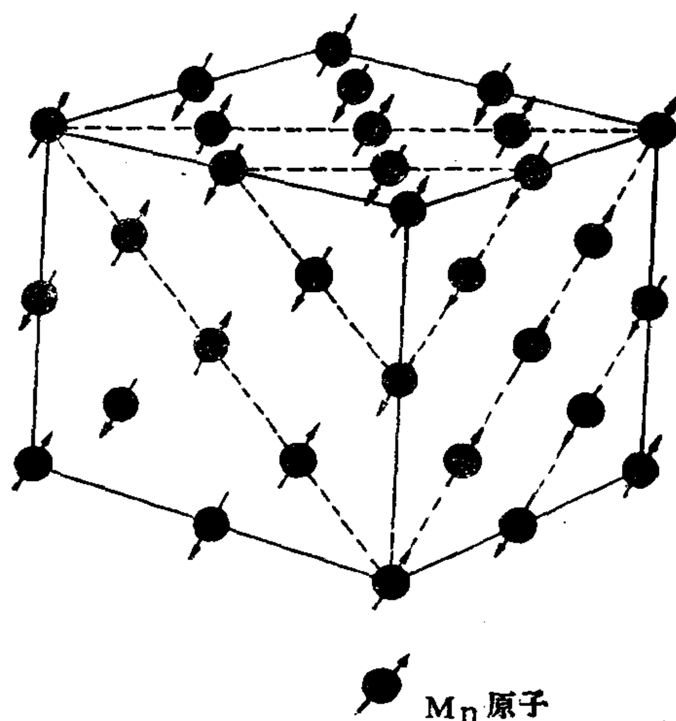


图 8-26 MnO晶体反铁磁排列

磁铁矿Fe_3O_4实际上是一种典型的铁氧体. 过去把它当作铁磁物质，它的饱和磁矩值曾经是一个很难解释的疑问. Fe_3O_4是一种离子晶体，可以写成 ($Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$)，即每个分子中有一个二价Fe离子，两个三价Fe离子. Fe^{2+}和 Fe^{3+} 分别有 4 个和 5 个未配对的$3d$电子. 只考虑自旋磁矩，则Fe^{2+}应当是 4 μ_B，每个Fe^{3+}应当是 5 个μ_B，所以，作为铁磁体看，每个分子对饱和磁矩应贡献

$$(4+2\times 5)\ \mu_B = 14\mu_B$$

但实际实验测量值是 4.08 μ_B.

奈尔根据反平行排列的作用解决了这个疑难.

Fe_3O_4 具有所谓反尖晶石结构. 尖晶石的化学式是 $Mg^{2+}Al_2^{3+}O_4$,晶体原胞如图 8-27 所示. 图中大的立方是晶体原胞,如图所示,原胞可划分为 8 个小的立方,小立方中离子排列有图示的两种形式. 图中大的圆圈表示氧的位置,金属离子的位置区分为A、B两种,分别用空白和阴黑的小圆表示. 在原胞中共有 32 个氧,8 个A位,16 个B 位。在尖晶石中,二价离子 Mg^{2+} 占A位、三价离子Al^{3+}占B位,所以每个原胞正好容纳 8 个 $MgAl_2O_4$ 分子. 晶体学的研究表明,Fe_3O_4具有类似尖晶石的结构,但二价的 Fe^{2+} 占据 B 位,三价离子Fe^{3+}一半占A位,一半占B位,这种把尖晶石结构中二价和三价离子调换的结构称为反尖晶石结构. 奈尔假设在 A 位和B位之间存在最强的反平行排列作用,从而使A位上的磁矩和 B 位上的磁矩取反平行的排列. 既然 Fe^{3+} 离子一半在 A 位一半在 B 位,它们的磁矩正好抵消,所剩下的只是 Fe^{2+} 的磁矩,这样正好得到每个Fe_3O_4分子贡献 4 μ_B,与实验基本上一致.

若Fe_3O_4中两价铁离子用其它两价金属离子代替,可以得到各种所谓尖晶石型的铁氧体,如 $MnFe_2O_4$、$CoFe_2O_4$、$CuFe_2O_4$、$NiFe_2O_4$、$MgFe_2O_4$、$ZnFe_2O_4$ 等以及它们之间的固溶体如$Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$、$Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 等. 它们都是以反平行排列为基础的亚铁磁物质. 它们的饱和磁矩值直接反映了它们的亚铁磁性. $MnFe_2O_4$、$CoFe_2O_4$、$NiFe_2O_4$、$CuFe_2O_4$都是反尖晶石结构,因此,和Fe_3O_4相似,饱和磁矩应由两价离子决定. Mn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}分别有 5、7、8、9 个 3d电子,相应地,未配对电子数为 5、3、2、1 所以,自旋磁矩应当是 5 μ_B、3 μ_B、2 μ_B、1 μ_B。与实验测定的值:

$MnFe_2O_4$	$CoFe_2O_4$	$NiFe_2O_4$	$CuFe_2O_4$
4.6-5.0μ_B	3.7μ_B	2.3μ_B	1.3μ_B

基本上一致.

除去A位和B位之间存在反平行排列的作用，A和A、B和B之间也存在着反平行排列的作用，但是由于A和B间的反平行排列的互作用最强，所以迫使A和B位上的离子磁矩各自平行排列. $ZnFe_2O_4$具有正尖晶石结构，Zn^{2+}的磁矩正好为0，所以实际只有完全在B位上的Fe^{3+}离子起作用，实验证明，它是反铁磁性的，表明了处于B位的铁离子间也是存在反平行排列作用的。

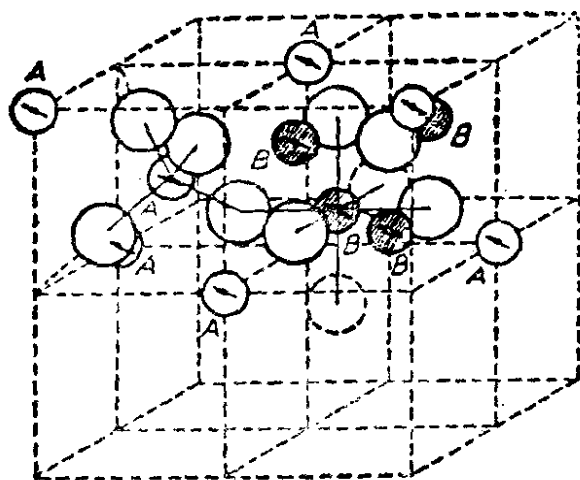


图 8-27 尖晶石结构

第九章　固体中的光吸收

当光通过固体材料时，由于光与固体中电子、原子(离子)间的相互作用，可以发生光的吸收，前面第三章中讨论的离子晶体长光学波的红外吸收，第七章讨论的半导体中的本征吸收，都是这方面的例子．研究固体中的光吸收，可以直接获得有关电子能带结构、杂质缺陷态、原子的振动等等多方面的信息．在这一章里，我们将结合几种重要的光吸收过程，介绍有关基本概念．

§ 9-1　固体光学常数间的基本联系

当光照射到固体表面时，部分光被反射，若入射光强为 J_0，反射光强为 $J_反$ 时，则有

$$R=\frac{J_{反}}{J_0} \tag{9-1}$$

为反射系数．反射系数对频率的依赖关系 $R(\omega)$称为反射谱．当光进入固体以后，由于可能被吸收，光强随进入固体材料的深度 x 而衰减

$$J(x)=J_0(1-R)e^{-\alpha x} \tag{9-2}$$

α 为吸收系数，吸收系数随 ω 的依赖关系 $\alpha(\omega)$，称为吸收谱。

从理论上可以计算吸收系数(在一定的模型近似下)，原则上可以从光波通过薄膜样品的衰减情况测量出吸收系数。但是在很多情况下，由于吸收系数很大，而使衰减长度很小(例如0.1 μ)，样品制备相当困难。加之由于薄膜前后面的反射及相互之间的干涉，也给分析带来一些困难．因此，通常是进行表面反射系数的测量，最简单的是测量垂直入射的反射系数 R，这就需要找到反射

系数 R 与吸收过程之间的联系，以便进行实验与理论之间的比较，这种方法看起来不直接，但实际上却起了很大作用.

一、光吸收的描述——复数介电常数

电磁波在介质中传播，当需要考虑吸收的影响时，介电常数要用复数来描述. 引入

$$\varepsilon(\omega)=\varepsilon_1(\omega)+i\varepsilon_2(\omega) \tag{9-3}$$

其中 $\varepsilon_1(\omega)$ 为实部，$\varepsilon_2(\omega)$ 为虚部. 这时电场为

$$\boldsymbol{E}_y=\boldsymbol{E}_0 e^{i(qx-\omega t)} \tag{9-4}$$

表示电磁波沿 x 方向传播，$\boldsymbol{E}$ 与传播方向垂直.

在介质中 $\boldsymbol{D}=\varepsilon_0\boldsymbol{E}+\boldsymbol{P}$，$\boldsymbol{D}$ 为电位移矢量，$\boldsymbol{P}$ 为极化强度. 且有 $\boldsymbol{D}=\varepsilon(\omega)\varepsilon_0\boldsymbol{E}$. 所以

$$\boldsymbol{P}=\varepsilon_0[\varepsilon(\omega)-1]\boldsymbol{E} \tag{9-5}$$

注意到 $\boldsymbol{P}$ 随时间的变化，反映电荷位移随时间的变化，有

$$\dot{\boldsymbol{P}}=\boldsymbol{j} \tag{9-6}$$

$\boldsymbol{j}$ 为电流密度. 代入(9-5)式

$$\begin{aligned}\boldsymbol{j}&=\varepsilon_0[\varepsilon(\omega)-1]\dot{\boldsymbol{E}}=\varepsilon_0[\varepsilon_1(\omega)-1+i\varepsilon_2(\omega)](-i\omega)\boldsymbol{E}\\&=-i\omega\varepsilon_0[\varepsilon_1(\omega)-1]\boldsymbol{E}+\omega\varepsilon_2(\omega)\varepsilon_0\boldsymbol{E}\end{aligned} \tag{9-7}$$

(9-7)式表明在吸收介质中，电流 $\boldsymbol{j}$ 分为两部分，一部分与 $\boldsymbol{E}$ 位相差 90° 称为极化电流，一部分与电场同位相，称为传导电流. 对于极化电流，电流与电场位相差 90°，在一个周期中平均的结果，电场作功为零，因而不消耗电磁场的能量. 而传导电流部分则不然，它具有欧姆定律的形式 $\boldsymbol{j}=\sigma\boldsymbol{E}$，其中 $\sigma=\omega\varepsilon_2(\omega)\varepsilon_0$ 单位时间消耗能量 $=\sigma\boldsymbol{E}^2$. 电磁场所损耗的能量正是介质所吸收的能量. 即

$$\text{单位时间吸收能量}=\omega\varepsilon_2(\omega)\varepsilon_0\overline{E^2} \tag{9-8}$$

所以，$\varepsilon_2(\omega)$ 与吸收功率之间存在着内在联系. 如果我们从微观理论模型出发，计算出光吸收功率就可以得到 $\varepsilon_2(\omega)$ 的理论值.

二、光学常数

电磁波在介质中传播，光速是 c/n，其中 $n=\sqrt{\varepsilon}$ 为折射率。即 $\omega=\frac{c}{n}q$

$$E_y=E_0e^{i(qx-\omega t)}=E_0e^{i\omega\left(\frac{nx}{c}-t\right)} \tag{9-9}$$

在吸收介质中，折射率 n 应被复数 $n+ik$ 所代替，代入(9-9)

$$E_y=E_0e^{-\frac{\omega k}{c}x}e^{i\omega\left(\frac{nx}{c}-t\right)} \tag{9-10}$$

由于光强正比于 E^2，所以光强按 $e^{-\frac{2\omega k}{c}x}$ 衰减。利用复折射率与复介电常数之间的关系

$$(n(\omega)+ik(\omega))^2=\varepsilon_1(\omega)+i\varepsilon_2(\omega) \tag{9-11}$$

可得

$$\begin{cases} n(\omega)^2-k(\omega)^2=\varepsilon_1(\omega) & (9\text{-}12) \\ 2\,n(\omega)k(\omega)=\varepsilon_2(\omega) & (9\text{-}13) \end{cases}$$

可以用 $\varepsilon_1,\varepsilon_2$ 描述固体的光学性质，也可以用 n、k 描述固体的光学性质，二者是等价的。

实际上，还要利用克喇末-克朗尼格(Kramers-Krõnig)关系，由 $\varepsilon_2(\omega)$计算出 $\varepsilon_1(\omega)$。

$$\varepsilon_1(\omega)=1+\frac{2}{\pi}p\int_0^\infty\frac{s\varepsilon_2(s)}{s^2-\omega^2}ds \tag{9-14}$$

$$\varepsilon_2(\omega)=-\frac{2\,\omega}{\pi}p\int_0^\infty\frac{\varepsilon_1(\omega)}{s^2-\omega^2}ds \tag{9-15}$$

其中 p 为积分的主值

$$p\int_0^\infty\equiv\lim_{\delta\to0}\left(\int_0^{\omega-\delta}+\int_{\omega+\delta}^\infty\right) \tag{9-16}$$

同理，在光学常数 $n(\omega)$与 $k(\omega)$之间，也存在有类似的克喇末-克朗尼格关系

从(9-10)和(9-13)式可以看出，吸收系数 α

$$\alpha(\omega)=\frac{2\,\omega k(\omega)}{c}=\frac{\varepsilon_2(\omega)\omega}{n(\omega)c} \tag{9-17}$$

三、反射系数

在电磁波垂直入射时，反射波与入射波的振幅比为

$$\frac{E_{反}}{E_{入}}=|r|e^{i\theta} \tag{9-18}$$

其中 $E_{入}$和 $E_{反}$ 分别为入射和反射电磁波的电场分量的振幅，θ 为反射过程的位相变化．由电磁学理论可知

$$\frac{E_{反}}{E_{入}}=\frac{n-1-ik}{n+1+ik} \tag{9-19}$$

由(9-18)和(9-19)可得反射系数

$$\begin{cases} R=\left|\dfrac{E_{反}}{E_{入}}\right|^2=|r|^2=\dfrac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} & (9\text{-}20) \\ \mathrm{tg}\theta=\dfrac{2k}{n^2+k^2-1} & (9\text{-}21) \end{cases}$$

由(9-20)和(9-21)可见，只需测得 R 和 θ，就能定出光学常数，但实际上测量 θ 是很困难的，通常也是利用 θ 和 R 间的类似的克喇末-克朗尼格关系，由测量的 $R(\omega)$值来推算出 $\theta(\omega)$：

$$\theta(\omega)=-\frac{\omega}{\pi}p\int_0^{\infty}\frac{\ln R(\omega)}{s^2-\omega^2}ds \tag{9-22}$$

因此，从实验测出 $R(\omega)$，利用(9-22)式算出 $\theta(\omega)$，就可推算出 $n(\omega)$和 $k(\omega)$，随即可得 $\varepsilon_1(\omega)$和 $\varepsilon_2(\omega)$从而可以和理论进行对比．当然，也可以首先从理论上计算出 $\varepsilon_2(\omega)$，利用克喇末-克朗尼格关系(9-14)式得出 $\varepsilon_1(\omega)$，然后推算出 $n(\omega)$，$k(\omega)$，随即可得 $R(\omega)$，与实验测得的 $R(\omega)$比较．

由(9-20)式，可以看出当吸收系数很大，若 $k\gg n$，这时 $R\approx 1$，即入射光几乎完全被反射．因此，如果一种固体强烈吸收某一光谱范围的光，它就能有效地反射在同一光谱范围内的光．根据(9-20)式，在没有吸收时($k=0$)，也会发生反射，有

$$R=\frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \tag{9-23}$$

例如锗，$n\cong 4$，在弱吸收区的反射率也有 $R=0.36=36\%$.

§ 9-2 固体中的光吸收过程

这一节先对固体中各种可能的光吸收过程做一简要的说明．各类固体材料的吸收光谱，其具体情况可以有很大差别，图 9-1 中画出了一个假想的半导体吸收光谱，以它做为典型的例子．

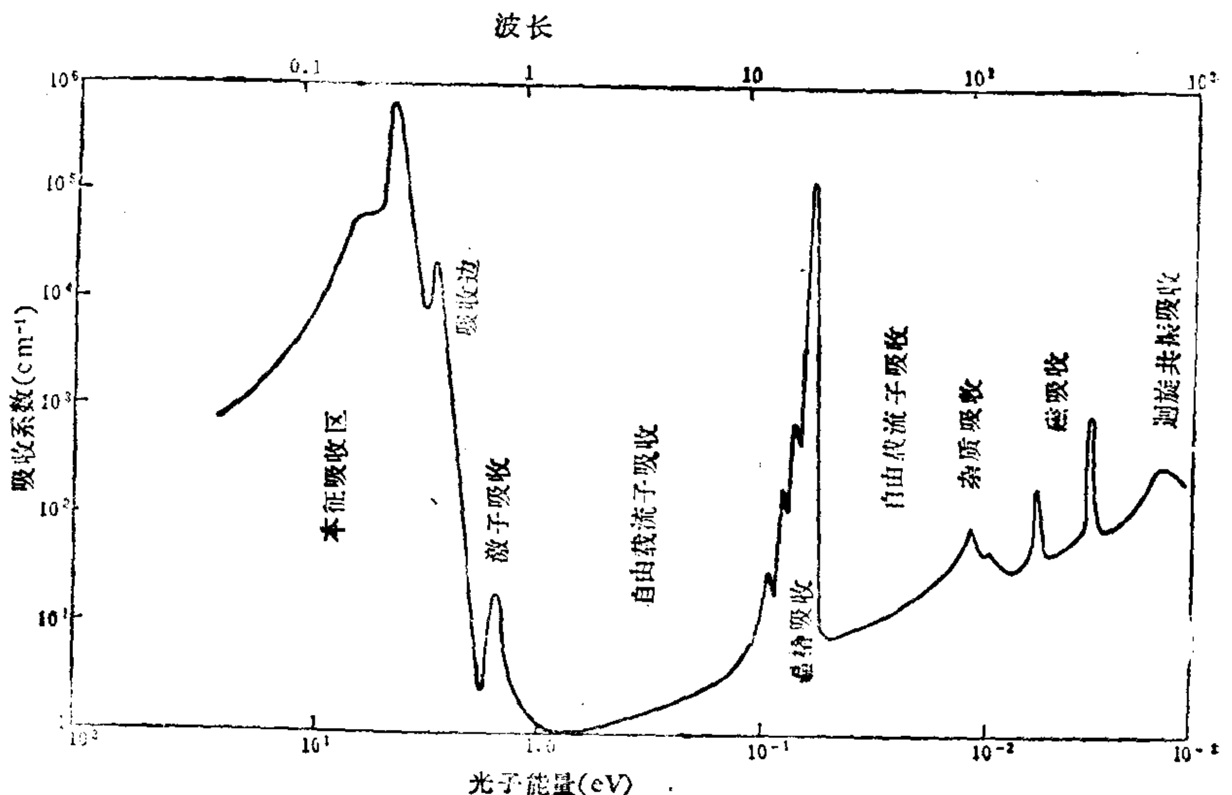


图 9-1 一个设想的半导体吸收光谱

本征吸收区对应于价带电子吸收光子跃迁至导带，产生电子一空穴对，由于各类材料能带结构的差别，它可以处于紫外、可见光以至近红外光区．它的特点是吸收系数很高，可达 10^5—10^6 cm^{-1}，在它的低能量一端，吸收系数下降很快，这就是在 § 7-1 中

讨论的本征吸收边，它的能量位置与带隙宽度相对应. 在吸收边附近，有时可以观察到光谱的精细结构，它是与所谓激子吸收相联系，特别是在离子晶体中尤为显著.

当波长增加到超出本征吸收边以后，吸收系数又开始缓慢地上升，这是由于导带中的电子和价带中的空穴带内跃迁所引起的，称为自由载流子吸收. 它可以扩展到整个红外波段和微波波段，吸收系数大小与载流子浓度有关. 对于金属，由于载流子浓度很高，载流子吸收甚至可以掩盖所有其它吸收光谱的特征.

在红外区，存在有与晶格振动相联系的新的吸收峰，特别是在离子晶体中，吸收系数可达 $10^5 cm^{-1}$. 关于离子晶体长光学波与光的相互作用，曾在第三章中做过讨论.

在图 9-1 中也示意画出了杂质的吸收，与杂质相联系的吸收过程是多种多样的，因固体材料及材料中的杂质种类而异，这里图示的只是与半导体中浅能级(约 0.01 eV) 杂质电子跃迁相联系的吸收过程，这种杂质吸收只能在较低的温度下（使$k_BT<$杂质电离能)才能被观察到.

在图 9-1 中还示意地画出了与磁性有关的吸收过程和回旋共振吸收. 与磁有关的吸收，可以是电子自旋反转，自旋波量子的激发等等.

§ 9-3 半导体的带间光吸收

半导体的带间吸收是指价带$|v,\boldsymbol{k}\rangle$状态的电子在光的作用下跃迁到导带的$|c,\boldsymbol{k}'\rangle$状态. 在§7-1 曾经讨论过，带间跃迁分为直接跃迁和间接跃迁，这里讨论的是直接跃迁.

很容易写出跃迁几率. 有电磁场情况下的电子哈密顿量为

$$H=\frac{1}{2m}(\boldsymbol{p}+q\boldsymbol{A})^2+V(\boldsymbol{r})$$

$$=\frac{1}{2m}\boldsymbol{p}^2+V(\boldsymbol{r})+\frac{q}{m}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p}+\frac{q^2}{2m}A^2 \tag{9-24}$$

略去 $\boldsymbol{A}$ 的平方项，可得微扰哈密顿量

$$H'=\frac{q}{m}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p} \tag{9-25}$$

其中 $\boldsymbol{A}$ 为描述电磁波的矢量势

$$\boldsymbol{A}=\boldsymbol{A}_0e^{i(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}+\text{复共轭} \tag{9-26}$$

引入矢量势后，电场强度和磁场强度可以表示为

$$\begin{cases}\boldsymbol{E}=-\dfrac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t} & (9\text{-}27)\\[2mm] \boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A} & (9\text{-}28)\end{cases}$$

在微扰哈密顿量作用下的跃迁几率为

$$W=\frac{2\pi}{\hbar}|\langle c,\boldsymbol{k}'|H'|v,\boldsymbol{k}\rangle|^2\delta[E_c(\boldsymbol{k}')-E_v(\boldsymbol{k})-\hbar\omega] \tag{9-29}$$

δ 因子表示跃迁过程的能量守恒关系，矩阵元 $\langle c\boldsymbol{k}'|H'|v\boldsymbol{k}\rangle$ 为如下布洛赫波函数之间的积分

$$\langle c\boldsymbol{k}|H'|v\boldsymbol{k}\rangle=\frac{q}{m}\boldsymbol{A}_0\cdot\int\psi_{c,\boldsymbol{k}'}^{*}e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{p}\psi_{v\boldsymbol{k}}d\boldsymbol{r} \tag{9-30}$$

可以仿照第六章讨论电子-声子相互作用跃迁矩阵元的办法，证明矩阵元仅在

$$\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}=\boldsymbol{G}_n\text{（倒格矢）}$$

时，才不为零．由于光子的 $\boldsymbol{q}$ 值很小，$\boldsymbol{G}_n$ 只能取零．有

$$\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}=0$$

这就是§7-1 中的竖直跃迁．为此矩阵元(9-30)式可以简写成

$$\frac{q}{m}A_0\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{M}_{cv}(\boldsymbol{k}) \tag{9-31}$$

式中引用了 $\boldsymbol{A}_0=A_0\boldsymbol{s}$，$\boldsymbol{s}$ 为 A_0 方向单位矢量。

对所有价带电子相加计算出吸收功率：

$$\text{吸收功率}=2\times\hbar\omega\int W\frac{d\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \tag{9-32}$$

在积分中实际上只有满足能量守恒、准动量守恒条件的跃迁才有贡献，$\int W\frac{d\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}$表示单位体积、单位时间内吸收能量为 $\hbar\omega$ 光子的总的跃迁次数，前面因子 2 是考虑自旋的结果，再乘以 $\hbar\omega$ 即为吸收功率。把(9-29)，(9-30)和(9-31)式代入，有

$$\text{吸收功率}=2\times\frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{q}{m}\right)^2A_0^2\hbar\omega\int|\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{M}_{cv}(\boldsymbol{k})|^2\delta[(E_c(\boldsymbol{k})-E_v(\boldsymbol{k})-\hbar\omega)\frac{d\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}. \tag{9-33}$$

从§9-1 介质吸收的观点已知

$$\text{吸收功率}=\sigma\overline{E^2}=\omega\varepsilon_2(\omega)\varepsilon_0\overline{E_2}$$

利用

$$E=-\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t}$$

$$\boldsymbol{E}=-(-i\omega A_0e^{i(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}+\text{复共轭})\boldsymbol{s}$$

与

$$\boldsymbol{E}=E_0(e^{i(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}+\text{复共轭})\boldsymbol{s}$$

相比较

$$E_0=i\omega A_0 \tag{9-34}$$

即

$$A_0=\frac{E_0}{i\omega} \tag{9-35}$$

同时，有

$$\overline{E^2}=E_0^2\overline{(e^{i(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}+\text{复共轭})^2}$$
$$=4E_0^2\overline{\cos^2(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}=2E_0^2 \tag{9-36}$$

把 $A_0=\frac{E_0}{i\omega}$代入(9-33)式，把$\overline{E^2}=2E_0^2$ 代入(9-8)式，然后进行比较，得

$$\varepsilon_2(\omega)=2\left(\frac{2\pi q}{\omega m}\right)^2\int|\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{M}_{cv}(\boldsymbol{k})|^2\delta[E_c(\boldsymbol{k}')-E_v(\boldsymbol{k})-\hbar\omega]d\boldsymbol{k}/(2\pi)^3 \tag{9-37}$$

这就是 $\varepsilon_2(\omega)$的微观表达式. 正如在 9-1 节讨论的那样实验上通常测量的是反射谱 $R(\omega)$. $\varepsilon_2(\omega)$与 $R(\omega)$之间存在着相互联系，经过变换可以进行理论与实验的比较. 图 9-2 中给出了锗和硅室温下实验上测得的反射系数谱 $R(\omega)$. 图 9-3 中给出了锗介电常数的虚部 $\varepsilon_2(\omega)$，实线是从实验上得到的反射系数推算出来的，虚线是根据能带理论计算出来的，二者大体上是相符的.

$\varepsilon_2(\omega)$的谱线形状很大程度取决于所谓联合态密度，定义

$$J_{cv}(\hbar\omega)=\int\delta[E_{cv}(\boldsymbol{k})-\hbar\omega]\frac{2d\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \tag{9-38}$$

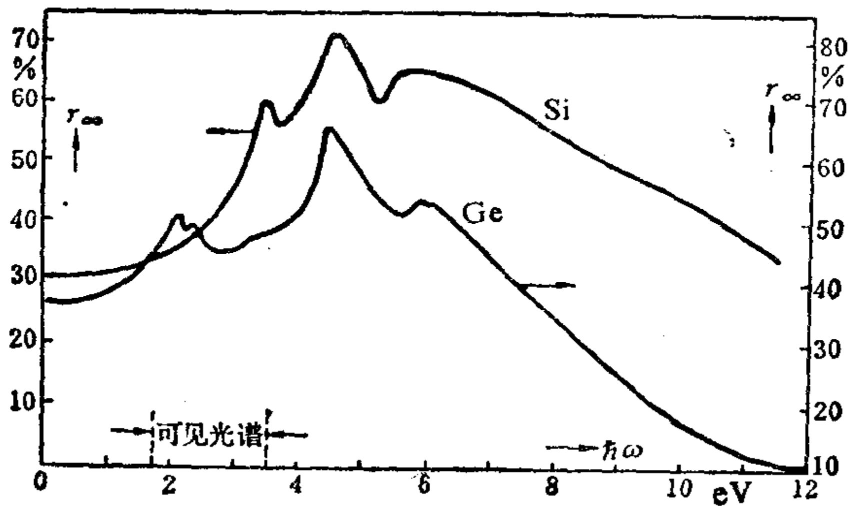


图 9-2 硅和锗在室温下的反射系数

其中 $E_{cv}(\boldsymbol{k})=E_c(\boldsymbol{k})-E_v(\boldsymbol{k})$，根据

$$d\boldsymbol{k}=\frac{dE_{cv}}{|\nabla_k E_{cv}(\boldsymbol{k})|}ds$$

有

$$J_{cv}(\hbar w)=\frac{2}{(2\pi)^3}\int_{E_{cv}=\hbar\omega}\frac{ds}{|\nabla_k E_{cv}(\boldsymbol{k})|} \tag{9-39}$$

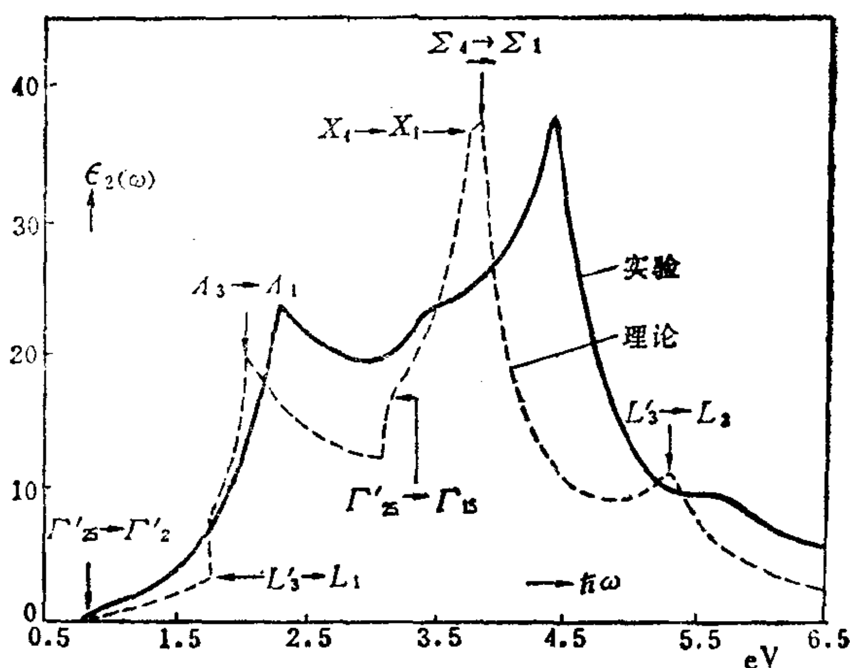


图 9-3 锗的介电常数的虚部：实线：实验结果；虚线：理论计算结果

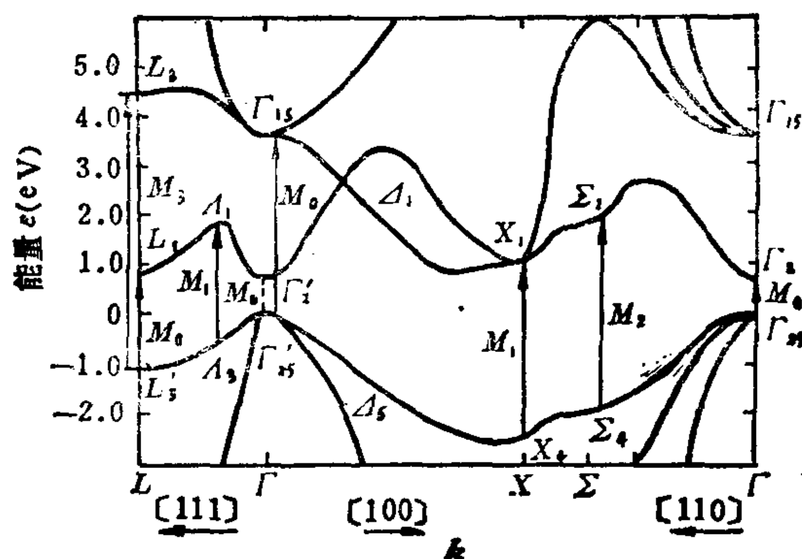


图 9-4 锗的能带结构，图中标出了联合态密度的奇点位置及它们与图 9-3 之间的对应关系

因为它具有态密度的意义，而 $E_{cv}(k)$ 同时联系着价带和导带，故称其为联合态密度．在 $\varepsilon_2(\omega)$ 的表达式(9-37)中，矩阵 $|S\cdot M_{cv}(k)|$ 随 k 变化是缓慢的，可近似视为常数，可提到积分号外，因而有

$$\varepsilon_2(\omega)\propto J_{cv}(\omega)$$

满足 $|\nabla_k E_{cv}(\boldsymbol{k})|=0$ 的 $\boldsymbol{k}$ 点，是联合态密度的奇点；在这些点联合态密度 $J_{cv}(\omega)$ 以及 $\varepsilon_2(\omega)$，出现典型结构，所谓典型结构就是微商呈现某种典型的不连续性。联合态密度的奇点有两种情况

1. $\nabla_c E(\boldsymbol{k})=\nabla_v E(\boldsymbol{k})=0$；

2. $\nabla_c E(\boldsymbol{k})=\nabla_v E(\boldsymbol{k})\neq 0$。

在图 9-4 中给出了锗的能带图，指出了奇点的位置，以及与图 9-3 中典型结构之间的对应，确定奇点位置为分析能带提供了重要根据。

§ 9-4 激子光吸收

这里所指的是价带中的电子吸收光子而形成一个"激子"的过程。"激子"是首先由弗仑克尔(Frenkel)在理论上提出来的。

上一节讨论的本征吸收是指价带中电子吸收光子跃迁到导带，形成电子、空穴对，电子和空穴的运动是自由的。但是，实际上，电子和空穴由于它们之间的库仑相互作用有可能结合在束缚状态中，电子和空穴所形成的这种相互束缚的状态便是所谓激子。所以，激子光吸收过程所需要光子的能量比本征吸收要小，也就是说在本征吸收限的长波方面，存在与激子光吸收相对应的吸收过程。在§ 9-2 的图 9-1 中，在本征吸收边附近示意地给出了与激子吸收相应的光谱线。

激子实际上是固体中电子系统的一种激发态。激子态有两种典型的情况，一类是电子与空穴之间束缚的比较弱，表现在束缚能小，电子与空穴之间的平均距离远大于原子间距，这种情况称为弱束缚激子，或称瓦尼尔(Wannier)激子；反之是另一类，称为紧束缚激子，或称弗仑克尔(Frenkel)激子。大多数半导体材料中的激子属弱束缚激子；而离子晶体中的激子多属于紧束缚激子。

对于弱束缚激子，可以用有效质量近似的办法进行讨论。我

们设想导带底和价带顶都是在 $k=0$，用 m_e^* 和 m_h^* 分别表示它们的各向同性的有效质量，可以写出有效质量哈密顿量：

$$H=\frac{\boldsymbol{p}_e^2}{2m_e^*}+\frac{\boldsymbol{p}_h^2}{2m_h^*}-\frac{q^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_e-\boldsymbol{r}_h|}$$

$$=\frac{\boldsymbol{p}_R^2}{2(m_e^*+m_h^*)}+\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu^*}-q^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r \qquad (9\text{-}40)$$

其中 $\boldsymbol{r}_e, \boldsymbol{r}_h$ 分别表示电子和空穴的位坐标．$\boldsymbol{p}_R$ 是与质心坐标 $\boldsymbol{R}$ 相应的动量：

$$\boldsymbol{R}=\frac{m_e^*\boldsymbol{r}_e+m_h^*\boldsymbol{r}_h}{m_e^*+m_h^*}$$

$\boldsymbol{p}$ 是与相对坐标 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_e-\boldsymbol{r}_h$ 相应的动量，μ^* 为约化质量，

$$\frac{1}{\mu^*}=\frac{1}{m_e^*}+\frac{1}{m_h^*}$$

很明显，包络函数应具有 $F(\boldsymbol{r})e^{i\boldsymbol{k}_0\boldsymbol{R}}$ 的形式，$F(\boldsymbol{r})$满足方程：

$$\left(\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu^*}+\frac{q^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r}\right)F(\boldsymbol{r})=\varepsilon\ F(\boldsymbol{r}) \qquad (9\text{-}41)$$

总能量是

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2(m_e^*+m_h^*)}+\varepsilon \qquad (9\text{-}42)$$

第一项表示质心的平动能，第二项表示电子空穴之间相互作用的束缚能、方程(9-41)与氢原子中的情况相似，可以很容易得到它的介

$$\varepsilon_n=-\frac{(q^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^2}{2(\hbar^2/\mu^*)n^2}, \qquad (9\text{-}43)$$

n 是整数．与氢原子情况相比，能量减小[$\mu^*/m_0\varepsilon^{-2}$]倍、在半导体材料中 m^* 小，ε 大，束缚能大约在 0.01 eV，电子与空穴之间的有效波尔半径增大$\left(\frac{m}{m^*}\varepsilon\right)$倍，大约有几十埃一几佰埃．除非在很低的温度，激子态是完全电离的．

激子光吸收，就是对应着在光作用下电子从基态到激子激发

态之间的跃迁. 可以利用与上一节相类似的办法计算跃迁几率，复数介电常数 $\varepsilon_2(\omega)$，同样在激子跃迁中，不仅要满足能量守恒，还要满足准动量守恒. 即

$$\begin{cases} \hbar\omega = E_g + E = E_g + \dfrac{\hbar^2 k^2}{2(m_e^* + m_h^*)} - \dfrac{(q^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^2}{2(\hbar^2/\mu^*)\hbar^2} & (9\text{-}44) \\ \boldsymbol{q} = \boldsymbol{k} & (9\text{-}45) \end{cases}$$

这里的 $\boldsymbol{k}$ 是与激子质心运动相对应的波矢量. 由于 $\boldsymbol{q}$ 很小，可以有 $\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}\approx 0$. 所以

$$\hbar\omega = E_g - \frac{(q^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^2}{2(\hbar^2/\mu^*)\hbar^2} \qquad (9\text{-}46)$$

对应一系列分裂的谱线.

Cu_2O 的激子吸收光谱，研究工作很多. 图 9-5 中示出 Cu_2O

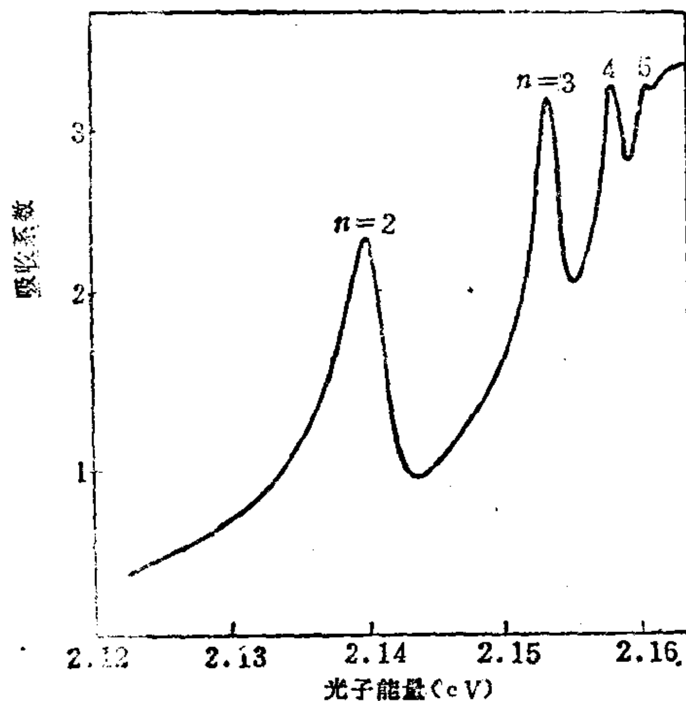


图 9-5 77K 下 Cu_2O 的激子吸收线

在 77 K 时的激子吸收谱线. 分析表明，对于 Cu_2O，由类氢模型所得结果与实验符合得很好. 图 9-5 中没有 $n=1$ 的吸收谱线，这是由于对应的跃迁是禁戒的.

对于典型的离子晶体，有效质量 m^* 很大，介电常数 ε 不是很大，利用(9-43)式估计，束缚能在 1eV 的数量级，有效玻尔半径接近原子间的距离. 这时，电子空穴之间的库仑相互作用变得比较复杂. 我们知道介电常数 ε 是介质的宏观参量，在这种情况库仑相互作用就不能简单写成 $q^2/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r$ 的形式. 这就是紧束缚激子的情况.

对于紧束缚激子激发是局域在同一原子上或在一个原子的附近，但是借助于相邻原子之间的耦合，这个激发可以从一个原子转移到另一个原子，也就是说这种激发在晶体中可以以波的形式传播，它的情况与自旋波的情况十分相似. 设想在N个原子中只有一个原子处于激发态，称为单原子激发态，然而这个激发的原子可以是N个原子中的任何一个，激子波函数可以看成是这些单原子

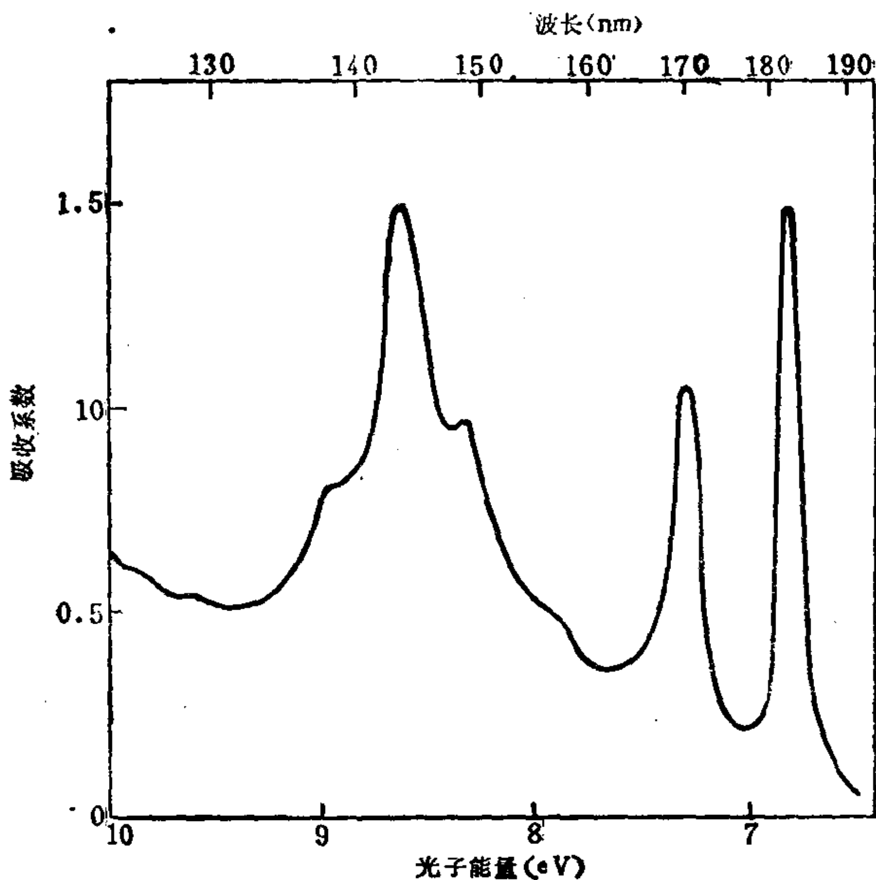


图 9-6　77K 下 KBr 的激子吸收谱线

激发态波函数的线性迭加，考虑近邻原子的相互作用，利用紧束缚近似方法可以求出激子的能带.

图 9-6 中给出了 KBr 在 77 K 时吸收边附近的吸收谱线. 当光子能量超过 7.8 eV 时可以观察到光电导现象，我们认为它相应于带隙宽度的数值，而在 6.8 eV 和 7.4 eV 的两个吸收峰是激子吸收线.（应当注意，激子虽然可以在晶体内运动，但是由于激子是电中性的，因此，并不能产生电流）.

§ 9-5 自由载流子光吸收

上面两节讨论的光吸收过程联系着两个不同的能带，自由载流子吸收过程联系着的是同一个能带内电子状态之间的跃迁. 显然，这种吸收过程只能发生在这个能带被部分填满的情况，象金属中的电子，半导体中导带的电子或价带的空穴. 自由载流子并不能仅仅吸收光子，这是因为准动量守恒的要求，电子吸收光子后，准动量的增加等于光子的动量. 但是如以前讨论所指出的，光子动量很小，一般可以忽略，因此，吸收光子以后电子的波数 $\boldsymbol{k}$ 几乎不变，这样，电子的能量也必须几乎不变，这显然不能和吸收光子 $\hbar\omega$ 的能量守恒要求相一致. 因此，载流子的吸收实际上是一个二级过程，类似于 § 7-1 讨论的本征吸收边附近的非竖直跃迁，在自由载流子吸收光子的同时，伴随有声子的散射和电离杂质的散射. 可以用二级微扰理论计算跃迁几率，计算结果依赖于散射的机制. 理论计算结果表明，对于简单能带，载流子浓度为非简并的情况，自由载流子吸收系数 α 随着光子波长 λ 增加的单调上升的规律是

$$\alpha \propto \lambda^{p}$$

指数 p 依赖于散射机制，对于声学波散射、光学波散射和杂质电离散射，p 的值分别为 $\frac{3}{2}$、$\frac{5}{2}$ 和 $\frac{7}{2}$. 电子气的简并化会使 p 值减小.

图 9-7 中给出 n 型锗的实验结果，可以看出吸收系数 α 随 λ

的变化，对于不同的电阻率，吸收系数的数值是不同的，这反映出载流子吸收与载流子浓度有关，电阻率越小，载流子浓度越高，吸收系数越大.

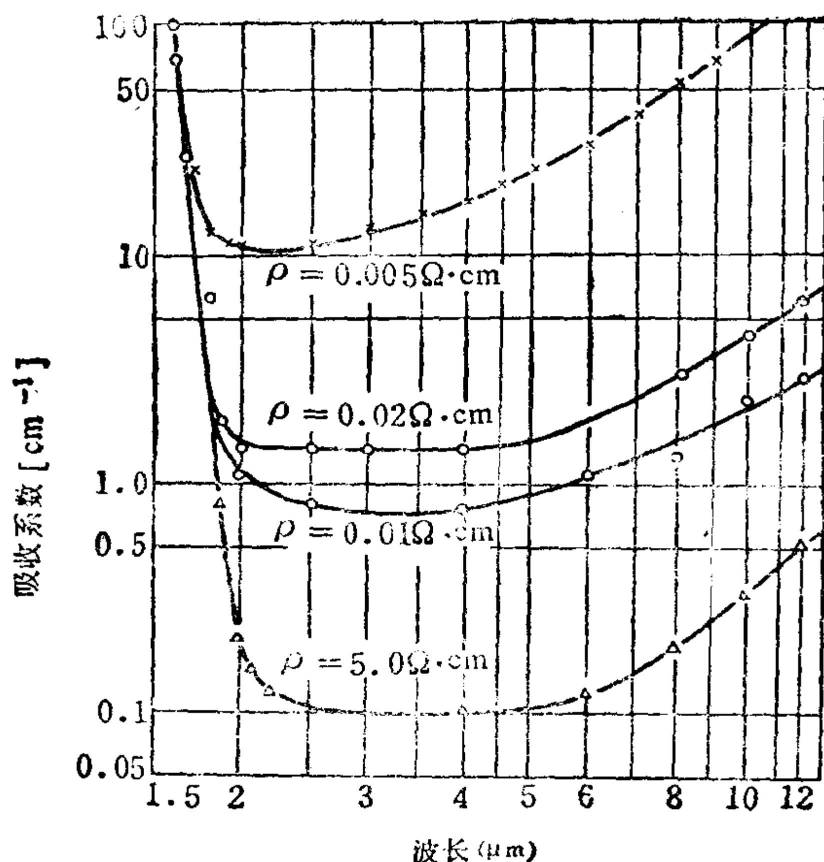


图 9-7 N型锗的自由载流子吸收

§ 9-6 晶格弛豫及其对电子跃迁的影响

固体中杂质和缺陷束缚电子所形成的局域电子态和自由原子束缚的电子有一个重要区别，即固体中局域态的波函数总是在一定程度上扩展到四周晶格原子之中而与晶格原子密切相互作用．由于这种相互作用，局域态中的电子使四周的晶格原子的平衡位置发生或多或少的移动，当电子处于不同的电子态时（如处于基态

或激发态)，原子的平衡位置将有所不同，这种依赖于电子态的晶格畸变现象常称为晶格弛豫．晶格弛豫将会使电子在发生跃迁的过程中，发射或吸收若干声子，称为多声子跃迁．

晶格弛豫引起多声子跃迁的量子理论是由黄昆和李爱扶以及别卡尔(Лекар)早在1950年提出来的，其基本思想是很简单的．根据跃迁的微扰理论，跃迁几率主要决定于跃迁的初态和末态波函数之间的微扰矩阵元．在考虑固体中局域态电子的跃迁时，由于电子跃迁前后，晶格位形要发生一定的变化(晶格弛豫)，在初态和末态的波函数中必须包括描述晶格运动的振动波函数（即晶格振动简正坐标的简谐振子波函数)．从晶格的简正坐标来看，跃迁前后原子平衡位置的移动意味着坐标原点的移动，换一句话说，由于晶格弛豫使电子跃迁前后的晶格坐标发生相对的移动，这样就破坏了原来量子数不同的振动波函数之间的严格正交关系，从而使跃迁前后晶格振动的量子数(即声子的数目)可以不同，而跃迁矩阵元并不为零，这就意味着，在电子跃迁过程中，原则上可以伴随着有任何声子数目的变化．

定量的理论是以绝热近似为基础的．按照绝热近似，局域电子态和与之相互作用的晶格振动的波函数可以写成下列乘积的形式：

$$\Phi(\boldsymbol{r},Q)=\varphi(\boldsymbol{r},Q)\chi(Q) \tag{9-47}$$

$\boldsymbol{r}$ 和 Q 分别表示电子坐标和晶格振动坐标(这里以 Q 代表一系列晶格振动模的简正坐标：Q_s，$s=1,2,\cdots N$)．按照绝热近似的概念，相对于局域态中电子的运动来说，原子的运动可以看做是无限缓慢的，(9.47)中的 $\varphi(\boldsymbol{r},Q)$ 就是把原子看做是固定于 Q 的位置时，电子态的本征函数，$\varphi(\boldsymbol{r},Q)$ 满足以下的方程：

$$\{H_e(\boldsymbol{r})+H_{eL}(\boldsymbol{r},Q)\}\varphi_i(\boldsymbol{r},Q)=W_i(Q)\varphi_i(\boldsymbol{r},Q) \tag{9-48}$$

其中 $H_e(\boldsymbol{r})$ 是单纯的电子的哈密顿量，只包括晶体的周期势和杂质(或缺陷)的有效势。$H_{eL}(\boldsymbol{r},Q)$ 代表电子-声子互作用(即电子

与晶格振动的互作用）. 在这个方程中，Q被当作一个参量，$W_i(Q)$代表倚赖于参量Q的本征值，i表示不同的电子态. 在绝热近似中，晶格振动作用于电子使电子态$\varphi_i(\boldsymbol{r},Q)$随着晶格坐标$Q$变化；同时，电子态反作用于晶格，$W_i(Q)$对晶格运动起着一个附加的有效势的作用，所以描述晶格运动的波函数$\chi(Q)$满足下列方程：

$$\{H_L(Q)+W_i(Q)\}\chi_{in}(Q)=E_{in}\chi_{in}(Q) \tag{9-49}$$

$H_L(Q)$代表晶格振动本身的哈密顿量，n在这里概括地表示晶格振动的量子数（对于存在许多模Q_s，$s=1,2,\cdots,N$的情形，n实际上代表一系列量子数n_s）. 一般对晶格振动取简谐近似，在有许多模Q_s，$s=1,2,3,\cdots N$的情形：

$$H_L(Q)=\sum_s\frac{1}{2}\left\{-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial Q_s^2}+\omega_s^2Q_s\right\} \tag{9-50}$$

相应地，把电子-声子互作用$H_{eL}(\boldsymbol{r},Q)$展开为Q_s的函数，只保留线性项

$$H_{eL}(\boldsymbol{r},Q)=\sum_s u_s(\boldsymbol{r})Q_s \tag{9-51}$$

并以它作微扰来计算电子态的本征值函数$W_i(Q)$，同样只保留线性项，就得到

$$W_i(Q)=W_i^0+\sum_s\langle i|u_s(\boldsymbol{r})|i\rangle Q_s \tag{9-52}$$

这里W_i^0代表单纯电子哈密顿量的本征值。$\langle i|u(\boldsymbol{r})|i\rangle$是用相应的本征态所计算的对角矩阵元. 为了以下的方便，我们引入新的参量Δ_{is}来表示$\langle i|u_s(\boldsymbol{r})|i\rangle$如下：

$$\langle i|u_s(\boldsymbol{r})|i\rangle=\omega_s^2\Delta_{is} \tag{9-53}$$

把(9-50)(9-52)(9-53)代入晶格波函数的方程(9-49)得到

$$\left\{\sum_s\left[\frac{1}{2}\left(-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial Q_s^2}+\omega_s^2Q_s^2\right)+\omega_s^2\Delta_{is}Q_s\right]+W_i^0\right\}$$

$$\chi_{in}(Q)=E_{in}\chi_{in}(Q) \tag{9-54}$$

把加式内 Q_s 的平方项和线性项重新组合成平方项，于是(9-54)可以改写为

$$\left\{\sum_s\left[\frac{1}{2}\left(-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial Q_s^2}+\omega_s^2(Q_s+\Delta_{is})^2\right)\right]+W_i^0-\right.$$

$$\left.\sum_s\frac{1}{2}\omega_s^2\Delta_{is}^2\right\}\chi_{in}(Q)=E_{in}\chi_{in}(Q) \tag{9-55}$$

(9-55)的形式表明，由于电子-声子相互作用，使 $Q_s+\Delta_{is}$ 成为晶格振动的新简正坐标(方括号内的表达式恰好是以 $Q_s+\Delta_{is}$ 为坐标的简谐振子哈密顿量，因为 $\partial^2/\partial Q_s^2\equiv\partial^2/\partial(Q_s+\Delta_{is})^2$) 现在的振动原点

$$Q_s+\Delta_{is}=0$$

即

$$Q_s=-\Delta_{is}$$

它具体表达了电子态 i 的晶格弛豫. (9-55)左方括号内最后一项，显然表示由于晶格弛豫，使电子态能量 W_i^0 下降了

$$\sum_s\frac{1}{2}\omega_s^2\Delta_{is}^2$$

这个能量正好是位移 Δ_{is} 所对应的“弹性能”

(9-55)代表一系列相互独立的简谐振子，本征函数就是相应的简谐振子波函数的乘积：

$$\chi_{in}(Q)=\prod_s\chi_{n_s}(Q_s+\Delta_{is}), \tag{9-56}$$

对应的本征值是：

$$E_{in}=W_i^0-\sum_s \frac{1}{2}\omega_s^2\Delta_{is}^2+\sum_s\left(n_s+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_s \qquad (9\text{-}57)$$

这里的振动量子数 n_s 也就是各个振动模中的声子数目．由于振动波函数中的位移参数 Δ_{is} 是随电子态变化而不同的，这样，就如前面已指出的，在一个电子跃迁前后的振动波函数之间不再存在严格的正交关系，从而可以发生任何声子数目的变化．

晶格振动导致多声子发射或吸收直接反映在局域态电子的发射和吸收光谱中．下面将首先结合只有一个振动模与局域态电子相互作用的简单模型，扼要介绍局域态电子在发射或吸收光子的同时发射多个声子的理论．

无论是发射或吸收光子的跃迁过程，其跃迁几率一般都正比于电子偶极矩 $-q\boldsymbol{r}$（允许跃迁）在初态和末态波函数之间矩阵元的平方．对于由电子态 i 到电子态 j 的跃迁：

$$\text{跃迁几率}\propto\left|\int dQ\int d\boldsymbol{r}\varphi_j(\boldsymbol{r},Q)\chi_{jn'}(Q)(-q,\boldsymbol{r})\varphi_i(\boldsymbol{r},Q)\chi_{in}(Q)\right|^2 \qquad (9\text{-}58)$$

n' 和 n 分别代表跃迁前后晶格振动量子数，即声子数．严格说，电子偶极矩在电子波函数之间的矩阵元

$$M_{ji}=\int\varphi_j(\boldsymbol{r},Q)(-q,\boldsymbol{r})\varphi_i(\boldsymbol{r},Q)\,d\boldsymbol{r} \qquad (9\text{-}59)$$

通过波函数而依赖于振动坐标，但一般往往近似把 M_{ji} 看做不依赖于 Q 的常数（常称为康登近似），于是(9-58)式简化为

$$\text{跃迁几率}\propto|M_{ji}|^2/\int\chi_{jn}(Q)\chi_{in}(Q)\,dQ \qquad (9\text{-}60)$$

根据前面的讨论，跃迁前后的波函数 $\chi_{in'}$ 和 χ_{jn} 都是简谐振子波函数，只是坐标的原点发生移动，所以(9-60)式可以写成

$$\text{跃近几率}\propto|M_{ji}|^2\left|\int\chi_n(Q+\Delta_j)\chi_{n'}(Q+\Delta_i)\,dQ\right|^2 \qquad (9\text{-}61)$$

也可以换成 $Q+\Delta_i$ 为积分变数

$$\text{跃迁几率} \propto |M_{ji}|^2 / \int \chi_n(Q+\Delta)\chi_{n'}(Q)dQ|^2 \tag{9-62}$$

其中

$$\Delta = \Delta_j - \Delta_i \tag{9-63}$$

代表从 i 到 j 的跃迁中所发生的晶格弛豫.

在以上公式中若 $n > n'$ 表示经过跃迁后声子数增加,称为在跃迁中发射了 $n-n'$ 个声子. 如果相反 $n < n'$,这表明经过跃迁后声子数减少,称为在跃迁中吸收 $n'-n$ 个声子. (9-62)式表明,发射或吸收不同数目声子的相对几率完全决定于跃迁前后简谐振子波函数之间的重叠积分.

在 $k_B \ll$ 声子能量的低温条件下,可以认为跃迁前电子常处于振动的基态,即在(9-62)式中初态量子数 $n'=0$. 换句话说,初态声子数为0,所以,对这种情况只可能发射声子,发射 n 个声子的相对几率是

$$P_n = \left| \int \chi_n(Q+\Delta)\chi_0(Q)dQ \right|^2 = e^{-s}\left(\frac{s^n}{n!}\right) \tag{9-64}$$

其中唯一的参量

$$s = \frac{1}{2}\omega^2\Delta^2/\hbar\omega \tag{9-65}$$

(9-64)的表达式是直接代入简谐振子波函数后而导出的,值得指出,(9-65)给出的几率是归一化的

$$\sum_n P_n = 1 \tag{9-66}$$

参量 s 有鲜明的物理意义, $\frac{1}{2}\omega^2\Delta^2$ 是跃迁过程中的晶格弛豫能, $\hbar\omega$ 是声子的能量,所以无量纲参量 s 就是跃迁中的晶格弛豫能折合成的声子数.

电子在跃迁中发射不同数目的声子,使相应的发射或吸收光

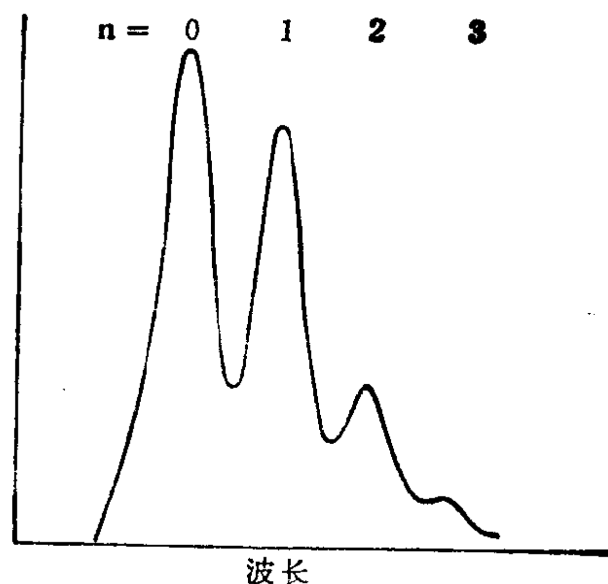


图 9-8 CdS带边辐射

谱分裂成一系列光谱线．图9-8表示的是在 CdS 晶体中观察到的多声子发射光谱，它是最早观察到的一个明确简单的实例．图上 $n=0,1,2,\cdots$，标明各光谱线所对应的发射声子数目．它们的积分强度的比例完全符合(9-64)的公式．$n=0$ 的谱线一般称为0-声子线，它的光子能量直接对应两个电子能级之差，其它光谱线的光子能量则随着发射声子数目的增加而递减 $\hbar\omega$．吸收光谱的0-声子线和对应的发射光谱0-声子线相重合，但是，和发射谱相反，随着发射声子数目的增加，吸收谱线的光子能量将递增 $\hbar\omega$．

根据(9-64)的多声子发射几率，可以很简单地求出整个多声子光谱的“质心”．以 $n\hbar\omega$ 乘(9-64)式的发射 n 个声子的几率，再对所有 n 相加，就得到平均的发射声子能量，我们以 ΔE 表示这个能量

$$\Delta E=e^{-s}\left\{\sum_n\left(\frac{s^n}{n!}\right)(n\hbar\omega)\right\} \quad . \qquad (6-67)$$

利用 e^s 对 s 的微商表示括号中的加式，就得到

$$\Delta E = e^{-s}\left\{ s\frac{de^s}{ds}(\hbar\omega)\right\} = s\hbar\omega \qquad (6-68)$$

显然 ΔE 就代表由于多声子发射导致光谱质心的移动。对于发射光谱，"质心"向低能量方向移 ΔE，对于吸收光谱，"质心"向高能量方向移动 ΔE。(9-68)式表明，这种质心的移动正好等于相应的晶格弛豫能。

对于象图9-8中的实例那样 s 比较小的情形，光谱"质心"的意义是不很明显。但是，对于电子-声子耦合较强 $s\gg1$，而且多声子谱线不能明显分辨而形成连续的光谱带的情形，如图9-9的示意图那样，光谱的"质心"实际上代表了光谱峰值的位置。

采用所谓位形坐标图可以生动形象地描述晶格弛豫的现象。图9-10表示一个典型的位形坐标图，其中位形坐标在一般的情况下，是做为一种简化的方式，以一个单一的参量 Q 形象地描绘不同的晶格位形。但是由于这里所讨论的，只有一个振动模的情形，位形坐标就可以直接取为简正坐标 Q。图中标明 i 和 j 的图线分别表示电子处在 i 电子态和 j 电子态时，电子和晶格在一起的总能量作为晶格位形的函数。两条图线的极小代表晶格的平衡位形，它们对应的 Q 不同就是表示存在晶格弛豫。结合以上的讨论，两个平衡位形之差就是前面的参量 $\Delta=\Delta_i-\Delta_j$

位形坐标图特别适用于把晶格坐标当作经典变量的准经典近似。例如，对于低温下由电子态 i 发射光子跃迁到电子态 j 的过程，系统在跃迁之前应处于 i 曲线的极小 A 处。按照弗兰克-康登原理，电子跃迁过程中，晶格位形不变，所以系统将沿图中 AB 跃迁到 j 曲线的 B 点，AB的高度代表发射光子的能量，这个能量显然小于两个电子能级之差(即i、j曲线极小值高度之差)，可以从图上看到所差的正好就是晶格弛豫能$\frac{1}{2}\omega^2\Delta^2$。由状态 j 吸收光子跃迁到电子态 i 的相反过程，显然将沿图中 CD，由 j 曲线的极小 C

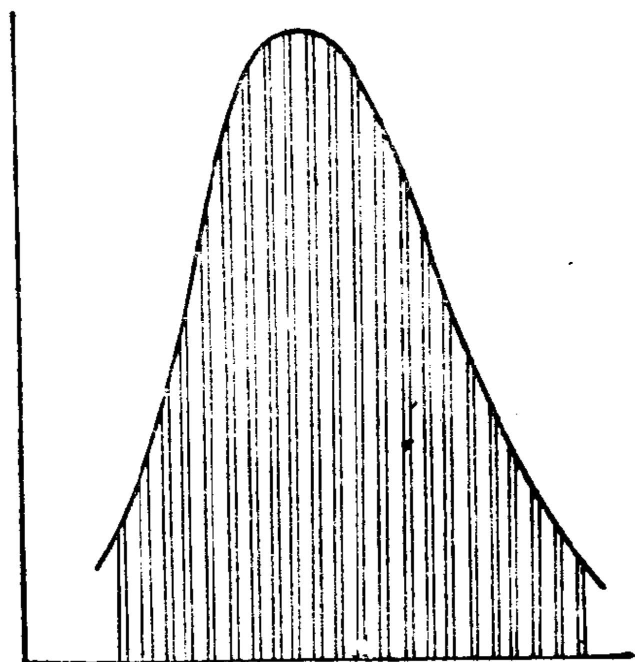


图 9-9 多声子谱包络

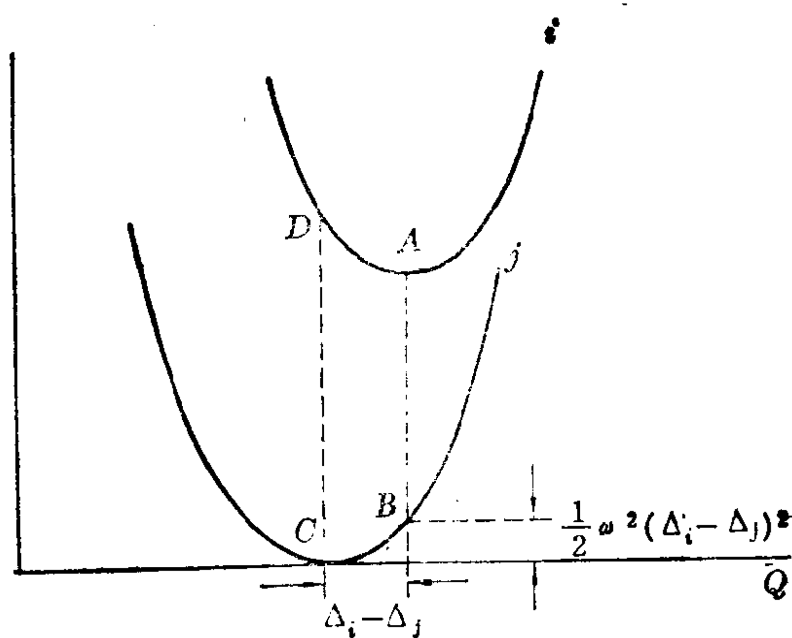


图 9-10 位形坐标图

跃迁到 i 曲线的 D 点，CD 代表所吸收光子的能量，它大于电子能级之差，所差也正好是晶格弛豫能 $\frac{1}{2}\omega^2\Delta^2$. 这样用经典理论考虑晶格振动，当然不可能得到光谱的多声子结构，但是，这里按准经典理论得到发射谱线和吸收谱线的移动都是和以上导出的光谱质心的移动完全相符的.

以上的讨论限于只有单一振动模的情形. 当然，实际的局域电子态往往不只同一个模相互作用，而是同时和几个模，以至很多个模相互作用. 但是，单一模的多声子发射几率公式 (9-64) 也为更普遍的情形提供了基础. 首先，可以证明，如果有频率相同的若干个振动模与局域态相互作用，它们完全等效于一个具有相同弛豫能的单一模，所以这种情形可以直接采用(9-64). 其次，在有不同频率的多个振动模的情形，其电子跃迁前后振动波函数的重叠积分就是各个模的重叠积分的乘积，所以，只要把单模的多声子发射几率(9-64)，按所有各个模相乘就得到在多模情况下，各类多声子发射的几率.

有限温度下的多声子跃迁几率形式上也可以利用单一核的几率公式(9-64)表达，有限温度的情形比较复杂，既可以发射声子，还可以吸收声子，但是可以证明，具有耦合参数 s 的一个振动模，在有限温度下发射或吸收声子的几率，形式上相当于两个假想的模按(9-64)式发射声子. 这两个模的声子分别具有正的和负的能量 $\pm\hbar\omega$，以及耦合参量 $(\bar{\nu}+1)s$ 和 $\bar{\nu}s$，$\bar{\nu}$ 是温度 T 时的热平均声子数

$$\bar{\nu}=\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1} \tag{9-69}$$

这就是说，在有限温度 T，净发射 n 个声子的几率可以写成：

$$\sum_{m}e^{-(\bar{\nu}+1)s}\left(\frac{[(\bar{\nu}+1)s]^{n+m}}{(n+m)!}\right)e^{-\bar{\nu}s}\left(\frac{[\bar{\nu}s]^{m}}{m!}\right)$$

$$= e^{-(\bar{\nu}2+1)s} \sum_{m} \frac{[(\bar{\nu}+1)s]^{n+m}[\bar{\nu}s]^{m}}{(n+m)!m!} \tag{9-70}$$

这个式子把凡是两个假想模净发射$(n+m)\hbar\omega - m\hbar\omega = n\hbar\omega$的所有可能都相加起来.

所以,在单一模多声子发射几率(9-58)式的基础上,实际上可以分析很普遍情形. 例如,按照这个精神,读者自己不难论证,对于有限温度,多数模作用的情况下,发射或吸收光谱“质心”的移动,和以上单模情形一样,仍旧等于跃迁前后晶格弛豫能(即所有模的$s\hbar\omega$之和)

应当指出,晶格弛豫还可以致使局域电子态发生另一种形式的多声子跃迁,常称为多声子无辐射跃迁. 这类跃迁的量子力学理论最初也是在上述黄昆和李爱扶的论文中提出的,它和以上发射或吸收光子的跃迁不同,并不依赖于电子和晶格之外的微扰(如与辐射场的作用等),在跃迁过程之中,全部电子能级的跃变能量都转变为声子发射的能量,或是由吸收声子的能量来补偿. 这类跃迁对于载流子的复合,发光中心的猝灭等局域态的电子动力学问题都有很重要的作用,因此近年来仍在进行许多研究.

第十章　超导电的基本现象和基本规律

自 1911 年初次发现超导电现象以后，由于它的一系列异乎寻常的性质，长期以来成为物理学中基本理论研究课题之一，在推动低温物理学的发展中起了重要作用．几十年来，在愈来愈多的物质中发现了超导电现象，总结了关于超导电的基本现象和规律．找到了产生超导电现象的主要原因，并且建立了初步的系统的微观理论．与此同时，已经开始发展在技术上的应用，如超导强磁场、超导电子学元件、红外探测元件，超导计算机等．

本章主要讲述超导电的基本现象和规律．

§ 10-1　超导体的基本电磁学性质

一、零电阻

1911 年翁纳氏（Onnes）研究在极低温下各种金属电阻变化时，首先在 Hg 中发现了超导电现象．电阻是用灵敏电位计测量通过一定电流样品上的电压降而确定的，样品本身被浸在液态氦中．当时发现 Hg 的电阻在 4.2 K 左右陡然下降．图 10-1 是当时一个样品的实验结果．实验证明，测量电流愈小，电阻变化愈尖锐，用足够小的测量电流，能使电阻的下降集中发生在 0.01 K 的窄小范围内．在这个转变温度以下，电阻完全消失．另外一类检验发生转变后的电阻的实验，是利用环状的样品，在垂直于环平面的磁场中，降低温度，使样品发生上述转变，然后撤去磁场，这时在环内产生感生电流．如果样品仍存在电阻，感生电流将会不断衰

减，用这种方法可以十分精确地检验电阻. 例如翁纳氏最初以铅做实验，用磁针在低温容器之外检验感生电流，结果在几小时之内，完全不能发现任何变化. 温度提高到转变温度以上，电流立即消失.

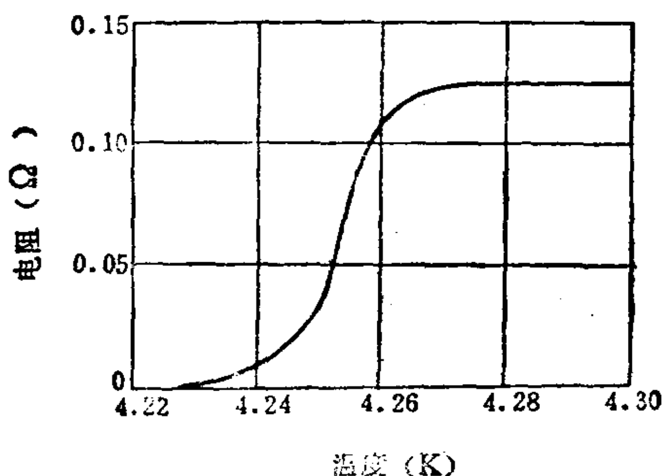


图 10-1 Hg 的电阻在低温下的变化

这种在低温下发生的零电阻现象，被称为物质的超导电性，具有超导电性的材料称为超导体. 电阻突然消失的温度叫做超导体的临界温度，用 T_c 表示. T_c 是物质常数，同一种材料在相同条件下有确定的值. 例如：汞的 $T_c=4.15$ K，铅的 $T_c=7.201$ K，等. 当温度在 T_c 以上时，超导体和正常金属一样，具有有限的电阻值，这时超导体处于正常态；当温度在 T_c 以下时，超导体进入零电阻状态——超导态.

低温技术的进展，使人们能够获得比氦沸点(4.2 K)更低得多的温度. 实验发现超导电性是相当普遍存在的. 到目前为止，人们发现在常压下有超导转变的元素共计 28 种，表 10-1 中列出了所有超导元素的临界温度.（表中同时列出了临界磁场 H_{c0}，有关临界磁场的概念我们将在 § 10-3 节介绍）. 当然不排除那些非超导元素，随着低温技术的发展，在更低的温度下会发生超导转变的

表 10-1 超导元素

元素	T_c(K)	$\mu_0H_c(0)$(特斯拉)	晶体结构
Rh	0.0002(外推值)		面心立方
W	0.012		体心立方
Be	0.026		六角密堆
Ir	0.14	19×10^{-4}	面心立方
α-Hf	0.165		六角密堆
α-Ti	0.49	56×10^{-4}	六角密堆
Ru	0.49	66×10^{-4}	六角密堆
Cd	0.515	30×10^{-4}	六角密堆
Os	0.65	65×10^{-4}	六角密堆
α-U	0.68		正交晶系
α-Zr	0.73	47×10^{-4}	六角密堆
Zn	0.844	52×10^{-4}	六角密堆
Mo	0.92	98×10^{-4}	体心立方
Ga	1.1	59×10^{-4}	正交晶系
Al	1.174	99×10^{-4}	面心立方
α-Th	1.37	162×10^{-4}	面心立方
Pa	1.4		四角晶系
Re	1.7	193×10^{-4}	六角密堆
Tl	2.39	171×10^{-4}	面心立方
In	3.416	293×10^{-4}	四角晶系
β-Sn	3.72	309×10^{-4}	四角晶系
α-Hg	4.15	412×10^{-4}	菱方晶系
Ta	4.48	830×10^{-4}	体心立方
V	5.3	1020×10^{-4}	体心立方
β-La	5.98	1600×10^{-4}	面心立方
Pb	7.201	803×10^{-4}	面心立方
Tc	8.22	1410×10^{-4}	六角密堆
Nb	9.26	1950×10^{-4}	体心立方

可能性. 目前,超导元素中临界温度最高的是铌(9.2 K),最低的是铑(0.0002 K). 钠、钾、铜、银、金等一价金属及铬、锰、铁、钴、镍等磁性元素都不是超导元素,有 13 个元素在常压下未发现超导电性,但在高压下呈现超导电性,它们的临界温度列在表 10-2 中,

表 10-2 高压下的超导元素

元　　素	压　强　GPa	T_c(K)
Cs IV	7.5	1.6
Ba II	5.5	1.3
III	9.6	3.1
IV	10	5
Y	15	2.5
Ce II	5	1.7
Si II	12	7.1
Ge II	12	5.4
P II	17	5.8
III	20	5.4
As II	10	0.2
III	13	0.5
Sb II	8.5	3.6
Bi II	2.5	3.91
III	2.7	7.1
IV	8	8.3
Se II	13	6.8
Te II	5.6	3.3
Lu	10	0.5

例如，锗、硅等典型半导体在常压下不是超导体，但在低温、高压下，它们由半导体转化成金属，并且有超导电性，在大约 12 GPa 下，测得锗的临界温度为 5.4 K，硅为 7.1 K，某些元素在高压下存在若干不同的超导相，例如表中的 BiII, BiIII, BiIV 都是超导体.

具有超导电性的合金和化合物种类很多，目前在技术上有重要实用价值的超导材料大都属于超导合金或化合物. 表 10-3 中列出了几种典型合金和化合物材料的结果，近年来人们始终在努力寻求临界温度更高的所谓高 T_c 超导材料. 1987 年终于获得了能在液氮温度下实现超导电性的钇-钡-铜-氧超导材料，这一成就

表 10-3 一些超导合金[1)]

合金	T_c(K)	H_{c2}(KG)[2)]
Mo-33Re	10.8	~28
Mo-50Re	12.6	27
Nb-15Hf	9.85	
Nb-25Ti	9.8	73
Nb-35Ti	10.02	
Nb-60Ti	9.3	115(4.2K)
Nb-60Ti-4Ta	9.9	124(4.2K)
Nb-70Ti-5Ta	9.8	128
Nb-25Zr	11	91
Nb-75Zr	10.8	>87
Pb-35Bi	8.7	~26
Pb-50Bi	8.4	~30
Pb-In	3.39—7.26	
Pb-40Tl	~5.8	6

1）第二或第三个组分元素前的数字是该组分所占的原子百分比。

2）凡未加注明的，都是外推到 0K 时 $H_{c2}(0)$的数值。

使世界物理学界震惊，一场围绕高 T_c 超导材料的竞争正席卷着世界。

图 10-2 中给出了超导元素在周期表中的分布

图 10-2 周期表中的超导元素

二、迈斯纳效应

零电阻是超导体的一个基本特性，超导体的另一个基本特性是完全抗磁性，即迈斯纳效应.

由于超导态的零电阻，在超导态的物体内部不可能存在电场；因此，根据电磁感应定律，磁通量不可能改变. 施加外磁场时，磁通量将不能进入超导体内，这种磁性是零电阻的结果. 1933 年迈斯纳等为了判断超导态的磁性是否完全由零电阻所决定，进行了一项实验，实验的结果揭示了超导态的另一项最基本的特征. 实验是把一个圆柱形样品在垂直轴的磁场中冷却到超导态，并以小的检验线圈检查样品四周的磁场分布. 结果证明，经过转变，磁场分布发生变化，磁通量完全被排斥于圆柱体之外，并且在撤去外磁场后，磁场完全消失. 在以后几年中，不同的人以柱形以及球形样品作了更精确的实验和分析，完全肯定了在磁场之中发生超导转变时，磁通量完全被排斥于体外的结果. 这个重要的效应说明，超导态具有特有的磁性，并不能简单由零电阻导出. 如果超导态仅仅意味着零电阻，只要求体内的磁通量不变，那末，在上述实验中，转变温度以上原来存在于体内的磁通量将仍然存在于体内不会被排出，当撤去外磁场后，则为了保持体内通量将会引起永久感生电流，在体外产生相应的磁场. 图 10-3 对比了这种单纯由零电阻所导出的结论和超导转变的实际情况.

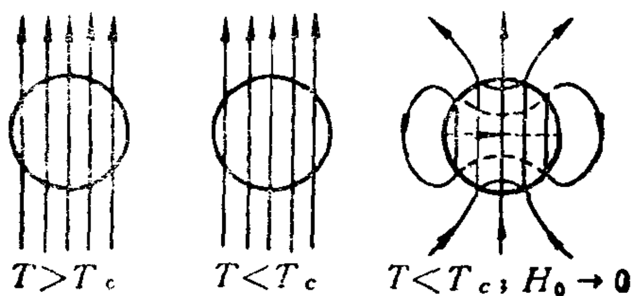
以上实验所确定的迈斯纳效应，往往概括说成：超导体具有“完全的抗磁性”. 即在超导体内部保持

$$\boldsymbol{B}=0$$

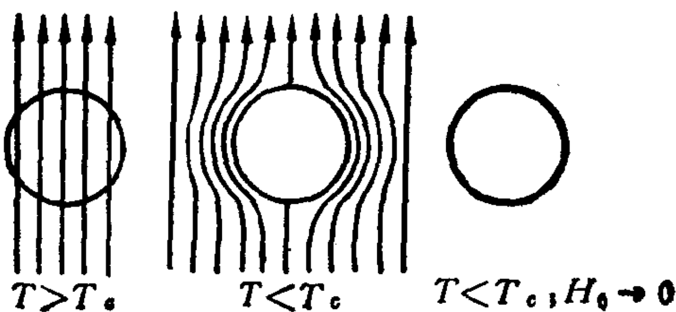
应当知道，完全抗磁体不是说磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 和磁场强度 $\boldsymbol{H}$ 等于零，根据 $\boldsymbol{B}=\mu_0(\boldsymbol{H}+\boldsymbol{M})$，有

$$\boldsymbol{M}=-\boldsymbol{H}$$

除去一些特殊情况，例如样品为圆柱体，而外磁场 $\boldsymbol{H}_0$平行于轴线；或样品为无限大平面，$\boldsymbol{H}_0$平行于表面，外磁场 $\boldsymbol{H}_0=\boldsymbol{H}$，其它形状的



理想导体（0一电阻）的情形



实际超导体的情形

图 10-3 迈斯纳效应

样品都因有退磁场的作用使 $\boldsymbol{H}\neq\boldsymbol{H}_0$. 我们以球形样品为例，球形样品在均匀外磁场中将沿磁场方向均匀磁化(根据电磁学,均匀的椭球形样品在沿一个主轴方向的磁场中，磁化将是均匀的并沿磁场方向)． 如果磁化强度为 $\boldsymbol{M}$, 则各处磁场强度可以根据 $\boldsymbol{M}$ 所引起的表面"磁荷"分布计算，这样磁荷应在球内产生均匀磁场强度(所谓退磁场)

$$\boldsymbol{H}'=-\frac{\boldsymbol{M}}{3}$$

加上外磁场,得到球内磁场强度

$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{H}_0-\frac{\boldsymbol{M}}{3}$$

根据完全抗磁性

$$\boldsymbol{M}=-\boldsymbol{H}=-\boldsymbol{H}_0+\frac{\boldsymbol{M}}{3}$$

由此得到与外场成比例的磁化强度

$$M=-\frac{3}{2}H_0$$

同时，体内的磁场强度为

$$H=H_0-\frac{M}{3}=\frac{3}{2}H_0$$

球外的磁场就等于外磁场再加上等于整个球体的磁矩的磁偶极子的磁场．很多精确的检验迈斯纳效应的实验是靠直接测量物体的磁矩．

§ 10-2 超导转变和热力学

一、磁场内的相转变

研究在磁场中的超导转变，对于了解超导态起了很重要的作用．在发现了超导现象以后几年就发现了强的磁场可以破坏超导状态．对于一般形状的物体，由于物体本身的磁矩，各处磁场并不简单地等于外加磁场 H_0，即使在均匀的外加磁场中，实际的磁场也是不均匀的．在这种情况下，磁场破坏超导态的过程具有复杂的性质．但是，如果用很长的圆柱体，沿柱长方向施加外磁场 H_0 平行轴线，则各处的磁场基本上都等于 H_0．实验表明，在这种情形下，原来处在超导态的物体，当 H_0 增加到一定的临界值 H_c 时，就突然转入正常态；降低磁场，当 H_0 降到 H_c 时，物体又恢复到超导态．图 10-4 是实验所测定的一个汞柱在 3.1 K 的磁化曲线．斜线表示超导态磁矩与外场的比例关系，在 $H_0>H_c$，磁矩突然减为 0，表示物体已转入正常态，图 10-4 正反映了转变的可逆性．

临界磁场强度 H_c 是温度的函数．图 10-5 给出实验所测的一些元素的 $H_c(T)$ 函数，发现 $H_c(T)$ 曲线一般可以近似地表示为：

$$H_c(T)=H_c(0)\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \tag{10-1}$$

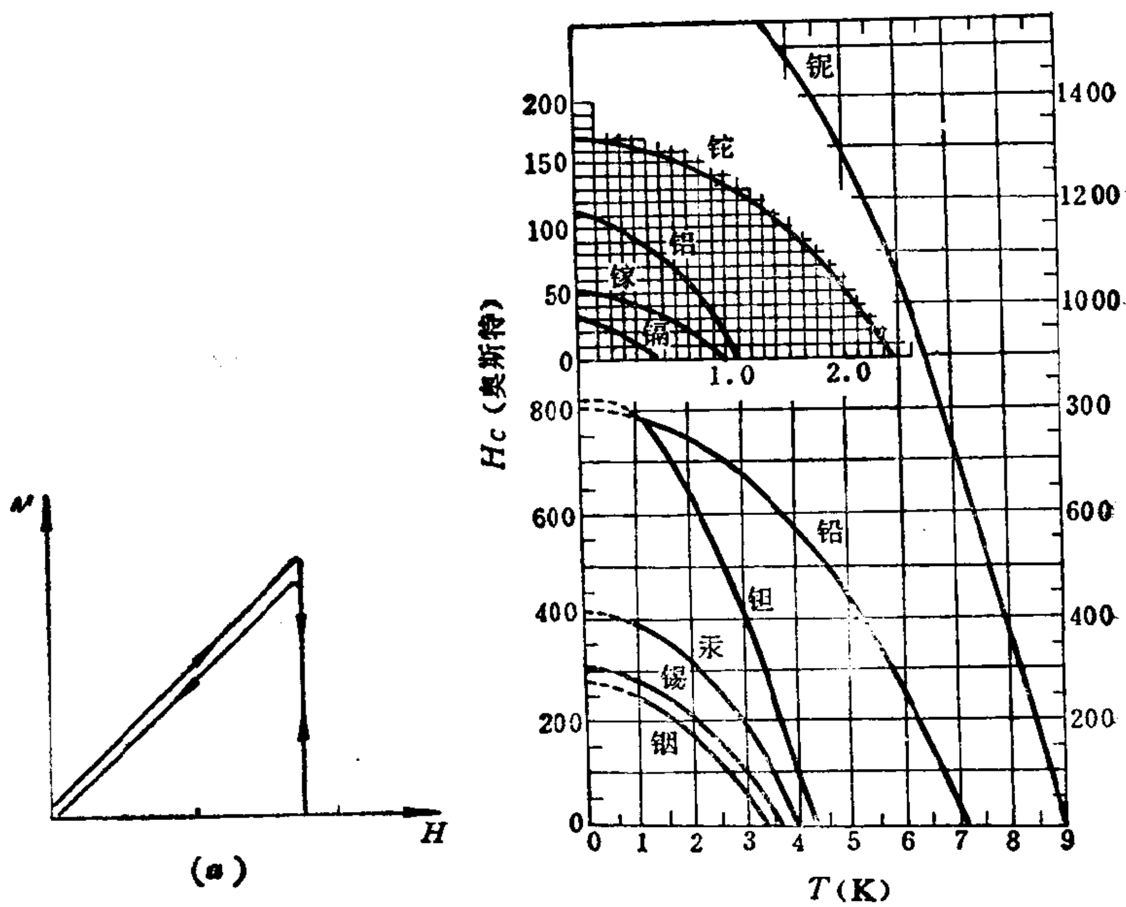


图 10-4 磁场中的超导转变　　　　图 10-5 临界场和温度

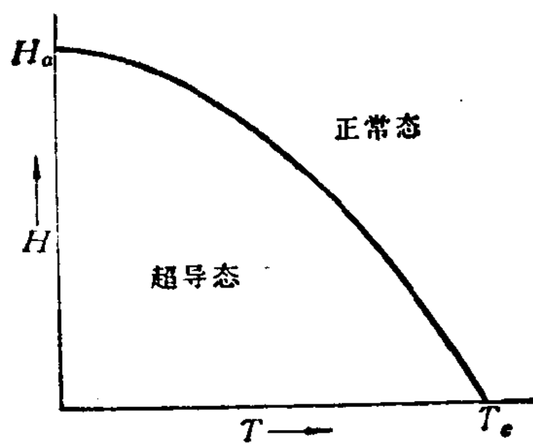


图 10-6 在磁场中的超导态和正常态

图 10-6 是这个函数的图线．T_c 是没有外磁场时的转变温度．在 T_c 以下，随温度下降 H_c 不断增加，在接近 0K 时，H_c 接近最大值 $H_c(0)$．利用关系(10-1)式外推的办法，可以确定 $H_c(0)$，已列在了表 10-1 中．

实际上，$H_c(T)$ 把 $H-T$ 图划分为超导态和正常态两个区域，如图 10-6 所示，在 $H_c(T)$ 线上发生超导态和正常态间的可逆相变．

如果在不加磁场时使超导体通过电流，那么当电流超过一定大小后，样品也会恢复到正常态，这个破坏超导态的最小电流值叫做临界电流 I_c．西尔斯比(Silsbee)假定，超导样品之所以有一个临界电流，是存在临界磁场的后果．当通过样品的电流在样品表面产生的磁场达到 H_c 时，超导电性就被破坏．这个电流的大小就是样品的临界电流．临界电流的大小不单纯是物质常数，还与样品的形状及尺寸有关．尽管实际情况更复杂一些，但这一物理图象对理解临界电流与临界磁场的关系还是有意义的．

二、熵和比热

磁场中超导转变的研究有助于分析超导态的热力学性质．根据完全抗磁性，可以简单地导出在磁场中超导态的吉布斯函数．平常我们熟悉的吉布斯函数

$$G=U-TS+pV \tag{10-2}$$

的微分关系

$$dG=-SdT+Vdp \tag{10-3}$$

是根据体积变化 dV 时压力对系统作功

$$-pdV \tag{10-4}$$

导出的．现在我们不是考虑在压力作用下体积的变化，而是考虑在磁场中的磁化，与(10-4)相对应的磁化作功

$$\mu_0 H dM$$

因此，可以直接对照(10-2)和(10-3)的形式，引入在磁场中的吉布

斯函数

$$G=U-TS-\mu_0 HM$$

相应的微分关系为

$$dG=-SdT-\mu_0 MdH \tag{10-5}$$

令$G_n(T)$ 表示温度为T时正常态的吉布斯函数，正常态的磁化可以忽略，因此，正常态的吉布斯函数可以认为与磁场无关．我们令$G_s(T)$表示没有外磁场时超导态的吉布斯函数．存在磁场时的吉布斯函数可以根据

$$\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T=-\mu_0 \boldsymbol{M}$$

一般地写成

$$G_s(T,H)=G_s(T)+\int_0^H(-\mu_0 \boldsymbol{M})d\boldsymbol{H} \tag{10-6}$$

利用超导态的完全逆磁性

$$\boldsymbol{M}=-\boldsymbol{H}$$

由(10-6)得到

$$G_s(T,H)=G_s(T)+\frac{\mu_0}{2}H^2 \tag{10-7}$$

在真空中有$B=\mu_0 H$，(10-7) 式亦可写成 $G_s(T,H)=G_s(T)+\frac{1}{2\mu_0}B^2$

我们看到超导态的吉布斯函数是随磁场增加的．在磁场中超导转变的解释是明显的：在$T<T_c$时，超导态的吉布斯函数$G_s(T)$比正常态的$G_n(T)$低，因此超导态是稳定的，但是，存在磁场时，随着磁场的增强，超导态的吉布斯函数不断增大，在磁场达到一定临界磁场强度H_c时，超导态的吉布斯函数将与正常态的吉布斯函数相等：

$$G_s(T)+\frac{\mu_0}{2}H_c^2=G_n(T) \tag{10-8}$$

磁场再加强，超导态的吉布斯函数将超过正常态，所以在临界场下，将发生由超导态到正常态的相变

我们看到，相变的条件(10-8)表明临界磁场强度H_c直接联系着超导态和正常态的吉布斯函数之差

$$G_n(T)-G_s(T)=\frac{\mu_0}{2}H_c^2 \tag{10-9}$$

根据微分关系(10-5)，熵$S=-(\partial G/\partial T)_H$，所以超导态和正常态的熵可以用$G_n(T)$和$G_s(T)$表示如下：

$$S_n=-\frac{\partial G_n(T)}{\partial T},$$

$$S_s=-\frac{\partial}{\partial T}\left[G_s(T)+\frac{\mu_0}{2}H^2\right]$$
$$=-\frac{\partial}{\partial T}G_s(T)$$

因此，对(10-9)求对温度的微商，得到

$$S_n(T)-S_s(T)=-\mu_0 H_c\frac{dH_c}{dT} \tag{10-10}$$

从(10-10)可以直接得到超导转变的潜热．不存在磁场时的相变发生在超导转变温度T_c，这时$H_c=0$(见图 10-6)，所以，根据(10-10)，潜热$T(S_n-S_s)=0$．参见图(10-6)，存在磁场时的相变发生在$T<T_c$，由(10-10)及$H_c(T)$的关系曲线得到正值的潜热，因此存在磁场时的转变是一级相变．

对(10-10)求对温度的微商，可以得到比热之差

$$C_n-C_s=T\frac{d(S_n-S_s)}{dT}$$
$$=-T\mu_0\left[H_c\frac{d^2H_c}{dT^2}+\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2\right] \tag{10-11}$$

对于没有磁场的转变，$T=T_c$，$H_c=0$．

$$C_n-C_s=\mu_0T_c\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2_{T_c} \tag{10-12}$$

由于在$T=T_c$时，dH_c/dT不为零．这个转变中，比热有一个突变，说明没有磁场下的转变是一个二级相变，图 10-7 是实验测得的锡在超导态和正常态的比热（在T_c以下正常态的比热是在高于H_c的磁场中测定的）．

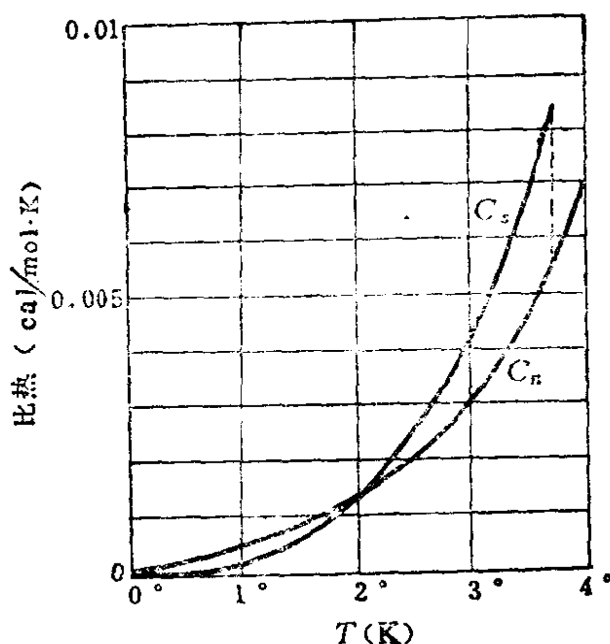


图 10-7　锡的比热曲线

熵和比热对了解超导态的本质提供了一定的线索．在T_c以下超导态的熵更低，表明超导态的电子处于一种更有秩序的状态．这一点和超导态的电学性质结合起来，使人相信，超导态是由于电子以某种方式组织和结合起来，使它们可以不受散射．在$T \lesssim T_c$时超导态具有比正常态更高的比热，说明这种超导电子的有组织状态随温度增加，是在不断瓦解着．

§ 10-3　伦敦电磁学方程

按照一般磁化的概念，磁化是由微观的分子电流所构成，如以§ 10-1 均匀磁化的球体为例，宏观场则应归于在球面未补偿的分

子电流．但是在超导体的情况下，既然可以保持永久的宏观传导电流，因此，可以设想，迈斯纳效应实质上是由于在表面形成适当的永久电流分布，而不是由于微观分子电流．按照这一看法，在磁场中的超导体只是在表面上发生永久电流以保持内部

$$\boldsymbol{B}=\boldsymbol{H}=\boldsymbol{M}=0$$

从唯象的意义上讲，这种看法是和完全抗磁体的看法是一致的，差别在于对磁效应的根源解释不同．

如果按这样理解，迈斯纳效应虽然是独立于零电阻的基本特征，然而又和零电阻的特征存在着不可分割的内在联系．根据这个精神，1935 年弗·伦敦(F·London)和赫·伦敦(H·London)兄弟二人提出了一个唯象理论，从统一的观点概括了零电阻和迈斯纳效应，并且相当成功地预言了有关超导体电磁学性质的一些进一步的规律性．

一、伦敦方程

就如同在一般导体的问题中一样，除了麦克斯韦方程外，还需要方程

$$\boldsymbol{j}=\sigma\boldsymbol{E}$$

来概括导体本身的特殊规律，伦敦也提出一定的方程来概括超导态的基本电磁学性质．我们用 $\boldsymbol{j}_s$ 表示超导电流密度．由于没有电阻效应，电场和电流的关系将和欧姆定律完全不同，在一定电场下并不会形成稳定的电流，相反，电场对电荷的作用力将使电流的变化正比于电场，即

$$\frac{\partial}{\partial t}(\boldsymbol{j}_s)=\frac{1}{\Lambda}\boldsymbol{E} \tag{10-13}$$

Λ 为一常数．如果设想超导电流是由于单位体积有 n_s 个完全不受阻力的电子所引起的，则

$$\frac{\partial}{\partial t}(\boldsymbol{j}_s)=-n_s q\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{v}$$

$$=\frac{n_s q^2}{m}\boldsymbol{E} \tag{10-14}$$

所以

$$\Lambda=\frac{m}{n_s q^2} \tag{10-15}$$

根据麦克斯韦方程

$$\nabla\times\boldsymbol{E}=-\frac{\partial B}{\partial t}$$

代入(10-13)得到

$$\nabla\times\left[\Lambda\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{j}_s\right]=-\frac{\partial B}{\partial t}$$

也可以写成

$$\frac{\partial}{\partial t}[\nabla\times(\Lambda\boldsymbol{j}_s)+\boldsymbol{B}]=0$$

我们注意，这个式子主要是考虑了零电阻的效应. 上式说明如果

$$\nabla\times(\Lambda\boldsymbol{j}_s)=-\boldsymbol{B} \tag{10-16}$$

在任何时刻成立,则将永远保持成立. 我们将看到,这个条件和其它麦克斯韦方程一起将使 $\boldsymbol{B}$ 在超导体内由于受到超导电流的屏蔽而迅速降为 0. 伦敦便假设超导态永远符合上式，并且以上式和

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Lambda\boldsymbol{j}_s)=\boldsymbol{E}$$

一起,概括零电阻和迈斯纳效应,作为决定超导态电磁性质的基本方程.

我们注意,在伦敦理论中,迈斯纳效应是靠了超导电流的屏蔽作用,因此,是以零电阻为条件的. 然而,已经指出,零电阻本身不能产生迈斯纳效应. 伦敦方程实际上是在所有零电阻所容许的解中,又选择了附合额外条件(10-16)的解来概括超导态.

二、迈斯纳效应和穿透深度

考虑恒定场的情况．在这种情况下，显然在超导体内，$\boldsymbol{E}=0$（否则根据伦敦方程 $\boldsymbol{j}_s$ 将无限制地增长）．取麦克斯韦方程

$$\nabla\times\boldsymbol{B}=\mu_0\boldsymbol{j}$$

的旋量，并用伦敦方程消去 $\boldsymbol{j}_s$，得到

$$\nabla\times(\nabla\times\boldsymbol{B})=-\frac{\mu_0}{\Lambda}\boldsymbol{B} \tag{10-17}$$

由于

$$\nabla\times(\nabla\times\boldsymbol{B})=\nabla(\nabla\cdot\boldsymbol{B})-\nabla^2\boldsymbol{B}$$

而 $\nabla\cdot\boldsymbol{B}=0$，因此上式归结为

$$\nabla^2\boldsymbol{B}=\frac{\mu_0}{\Lambda}\boldsymbol{B} \tag{10-18}$$

可以普遍地证明上述方程要求在超导体内部 $\boldsymbol{B}$ 从表面很快地下降．在这里，作为一个特例，我们注意上述方程的一维解是指数函数 $\exp\left[\pm\sqrt{\frac{\mu_0}{\Lambda}}x\right]$，表明向超导体内部衰减按指数规律，即按

$$\exp\left(-\frac{x}{\sqrt{\Lambda/\mu_0}}\right) \tag{10-19}$$

衰减．

如果取 n_s 等于一般导体中导电电子密度的数量级即 $n_s\approx 10^{23}/\mathrm{cm}^3$，可以得到 $\sqrt{\Lambda/\mu_0}\cong 2\times10^{-6}\mathrm{cm}$ 因此，伦敦理论不仅说明了迈斯纳效应，并预言磁场的屏蔽需要一个有限的厚度，磁场穿透的深度应为 10^{-6} 厘米的数量级．

由于磁场穿透效应，超导体中超导的区域应比样品体积小，因此可以测量细小样品在超导态的磁矩来验证这个理论．实验结果证实了这种效应的存在，对穿透深度一般得到与上述估计相一致的数量级，另外，在不同温度下测量的结果，还说明穿透深度随温度下降而不断减小，图10-8表示由胶体状态的汞的磁化测量，所得到的穿透深度倒数的平方对温度的变化关系。穿透深度 λ 为

$$\lambda=\sqrt{\frac{\Lambda}{\mu_0}}=\sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s q^2}} \tag{10-20}$$

所以$\left(\frac{1}{\lambda}\right)^2$和$n_s$成比例。图 10-8 中穿透深度的变化实际上说明超导电流的电子数n_s并不是固定的，n_s在接近 0K 时最大，随温度增加而减小，到转变温度时n_s减到0.

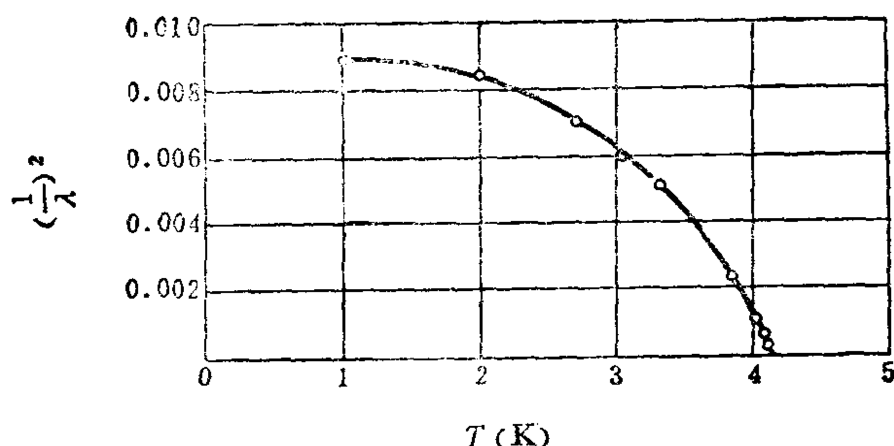


图 10-8 穿透深度和温度

表 10-4 中列出了穿透深度λ的测量值，表中列出的是在0K时的值，同时列出了按(10-20)式计算出的λ_L值，其中取n_s为全部传导电子的密度，由表 10-4 可以看出二者具有相同的数量级，但测量值λ比计算值λ_L要大，有时可大几倍，这样，一方面，实验证明了伦敦理论从主要方面来说是正确的，但另一方面，与实验也还存在着一定的差距.

三、正常电流和高频的电阻效应

在伦敦理论中还假设超导体中除去超导电流还可以存在正常电流，服从欧姆定律：

$$\boldsymbol{j}_n=\sigma\boldsymbol{E}$$

在上节考虑的定态情况下，$\boldsymbol{E}=0$，所以正常电流不存在，然而在交

表 10-4 0K 的穿透深度

元　　素	Al[1]	Cd[2]	Hg[3]	In[4]	Pb[4]	Sn[5]	Tl[6]	Nb
λ(测量)(Å)	500	1300	380 –450	640	390	510	920	440
λ_L(Å)[7]	160	1100			370	340		390

1) T.E. Faber and A. B. Pippard, *Proc. Roy. Soc.*, **A231**(1955),336
2) М. С. Хайкин, ЖЭТФ, **34**(1958),1389
3) E. Laurmann and D Shoenberg, *Proc. Roy. Soc.*, **A198**(1949),560,λ值的范围系各向异性所致.
4) M. Lock, *Proc. Roy. Soc.*, **A208**(1951),391
5) A. B. Pippard, *Proc. Roy. Soc.*, **A101** (1947), 385; 又见 3),4).
6) Н. Ф. Цаварский, ДАН СССР, **85**(1952),749
7) λ_L的计算值.

变场的情况下,正常电流可以起重要的作用. 根据伦敦方程,并且在麦克斯韦方程

$$\Delta \times \boldsymbol{H} = \mu_0 \boldsymbol{j} + \mu_0 \varepsilon_0 \boldsymbol{E}$$

中,把$\boldsymbol{j}$写成$\boldsymbol{j}_s+\boldsymbol{j}_n$可以系统地分析在交变场中的问题.这里不再进行系统的分析,但是可以粗略说明正常电流在高频问题中的作用.由于磁场穿入超导体表面以内(穿透深度),在交变情况下,将感生相应的电场,从而引起正常电流和相应的电阻能耗. 在低频情况下,由于穿透深度极小,这个电阻效应和正常导体比较将是微乎其微的. 但是高频时,正常导体由于趋肤效应,电流和电阻实际也将集中于表面层,则情况就不同了. 当趋肤效应的深度缩短到比磁场穿透深度还小时,超导态和正常态的差别就将逐渐消失. 超导体将开始表现出显著的电阻.根据穿透深度的数量级和导体在超导的极低温范围的一般电阻值,上述转变的频率应在超高频的范围. 图 10-9表示在不同频率和温度下,测得的锡在超导态的表面电阻和正常态之值的比,随着温度下降,正常电子越来越少,表面电阻也应减小,这和图 10-9 中曲线的趋势是符合的,在 0K时电阻

应等于零.

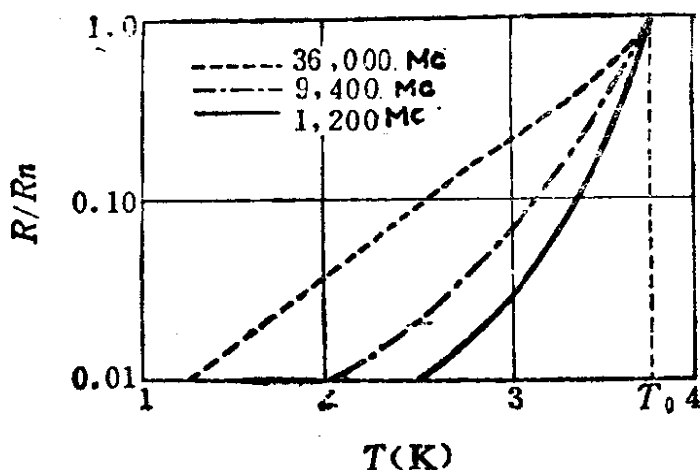


图 10-9 超导态和正常态表面电阻比值

但是必须指出,如果再提高频率,超过一定的频率上限,即使在很低温度下,仍然会存在可观的损耗. 外推到绝对零度,也看不出损耗会变为零,这是伦敦理论无法解释的.

§ 10-4 金兹堡-朗道方程

在上一节我们曾指出,虽然伦敦理论取得了很大成功,但是在与实验对比时,还存在差距。其基本原因是在伦敦理论中假定了超导电流的电子数 n_s 只依赖于温度。我们知道磁场可以对超导电性有很大影响. 因而可以预期磁场能改变超导电子的数目,因而,n_s 一般来说不仅是温度T的函数,而且也是磁场 $\boldsymbol{B}$ 和空间位置$\boldsymbol{r}$的函数.

1950 年金兹堡(Ginzburg) 和朗道 (Landau) 提出的理论和伦敦理论是并行的.因为它包含了一些特定的假设,所以也是唯象理论. 由于在金兹堡-朗道理论中考虑到 n_s不仅是T 的函数,而且是空间位置$\boldsymbol{r}$和磁场$\boldsymbol{B}$的函数,从而可以解释更多的实验现象,同时金兹堡-朗道理论还给出了决定 $n_s(\boldsymbol{r})$ 的方程,这就使得金兹堡-

朗道理论比伦敦理论又前进了一步.

金兹堡-朗道理论中假定，超导相做为有序相，可以用有序度参量$\psi(\boldsymbol{r})$来描述，$\psi(\boldsymbol{r})$定义为

$$\psi(\boldsymbol{r})=\omega(\boldsymbol{r})e^{i\phi(\boldsymbol{r})} \tag{10-21}$$

式中

$$\omega(\boldsymbol{r})=\sqrt{n_s(\boldsymbol{r})}$$

所以有

$$|\psi(\boldsymbol{r})|^2=n_s(\boldsymbol{r})$$

式中$\phi(\boldsymbol{r})$为有序度参量$\psi(\boldsymbol{r})$的位相，$\omega(\boldsymbol{r})$和$\phi(\boldsymbol{r})$都是实数. $\psi(\boldsymbol{r})$显然满足做为序参量的要求，在正常相$\psi(\boldsymbol{r})=0$；在有序的超导相$\psi(\boldsymbol{r})\neq 0$，且$|\psi(\boldsymbol{r})|^2$标志了有序的程度.

金兹堡-朗道理论，包括下述两个基本方程：

$$\frac{1}{4m}\left[-i\hbar\nabla-2q\boldsymbol{A}\right]^2\psi+\alpha\psi+\beta|\psi|^2\psi=0 \tag{10-22}$$

$$\boldsymbol{j}_s(\boldsymbol{r})=-\frac{jq\hbar}{2m}\left[\psi^*(\boldsymbol{r})\nabla\psi(\boldsymbol{r})-\psi(\boldsymbol{r})\nabla\psi^*(\boldsymbol{r})\right]$$
$$-\frac{2q^2}{m}\psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) \tag{10-23}$$

称为金兹堡-朗道方程。式中$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$为矢量势，$\alpha$和$\beta$为展开系数. 详细论述方程的建立，可参见李正中编《固体理论》第六章§9，在这里只做些定性的讨论.

假定超导态与正常态自由能之差可以写成有序度参量$|\psi(\boldsymbol{r})|^2$的幂级数，在接近转变温度时，展开式中只需保留头两项，α和β就是展开式中头两项的系数. 由于$\psi(\boldsymbol{r})$在空间分布上不是常数，存在有梯度，这就会引起动能，因此在超导相自由能的表达式中就应有一个与ψ的梯度的平方成正比的附加项. 至于磁场的效应，与在第五章中所引用的一样，可以用$(\boldsymbol{p}-q\boldsymbol{A})$来代替动能表达式中出现的动量$\boldsymbol{p}$，根据上述考虑，由自由能函数对$\delta\psi^*$的变分，就可以

得到(10-22)式. (10-22)式可以改写成如下的形式

$$\left[\frac{1}{4\,m}(\boldsymbol{p}-2\,q\boldsymbol{A})+V(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r})=|\alpha|\psi(\boldsymbol{r}) \qquad (10\text{-}24)$$

其中 $\boldsymbol{p}=-i\hbar\nabla, \nabla(\boldsymbol{r})=\beta|\psi(\boldsymbol{r})|^2$. 同时根据朗道的二级相变理论可知 $a<0$，在 T_c 附近可以写成展开式 $\alpha=\alpha_0(T-T_c)$，因而在这里 $|\alpha|=\alpha_0(T_c-T)$. 方程 (10-26) 形式上与一个质点为 $2\,m$，电荷为 $2\,q$ 的粒子在势场 $V(\boldsymbol{r})$ 和磁场 $\nabla\times\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ 中运动的薛定锷方程相同. 根据这个相似性，$\psi(\boldsymbol{r})$ 可以理解为描写超导电子的“有效波函数”。

如果把 $\psi(\boldsymbol{r})$ 理解为有效波函数，那么金兹堡-朗道理论中的方程(10-23)式，与量子力学中的电流公式是相同的，引入有效电荷 $q^*=2\,q$，有效质量 $m^*=2\,m$，则(10-23)式可以写成

$$\boldsymbol{j}_s(\boldsymbol{r})=-\frac{iq^*\hbar}{2\,m^*}[\psi^*(\boldsymbol{r})\nabla\psi(\boldsymbol{r})-\psi(\boldsymbol{r})\nabla\psi^*(\boldsymbol{r})]$$

$$-\frac{q^{*2}}{m^*}\psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) \qquad (10\text{-}25)$$

把 $\psi(\boldsymbol{r})=\omega(\boldsymbol{r})e^{i\phi(r)}$ 代入

有

$$\boldsymbol{j}_s(\boldsymbol{r})=-\frac{q^{*2}}{m^*}n_s(\boldsymbol{r})\left[\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})-\frac{\hbar}{q^*}\nabla\phi(\boldsymbol{r})\right] \qquad (10\text{-}26)$$

这被看成是推广形式的伦敦方程。显而易见，假定 n_s 与 $\boldsymbol{r}$ 无关只要对(10-26)式取旋度，则得到

$$\nabla\times\boldsymbol{j}_s(\boldsymbol{r})=-\frac{n_s q^{*2}}{m^*}\boldsymbol{B} \qquad (10\text{-}27)$$

即伦敦方程(10-16)式. 而在(10-26)中 n_s 已不仅是温度 T 的函数。

金兹堡-朗道的两个方程是相互耦合的，而且含有非线性项，严格求解是困难的，近似求介也相当冗长，这里只举例做两点讨论：

一、相干长度

先看弱磁场和$\psi(\boldsymbol{r})$变化梯度很小的情形，这时在(10-22)中略去与磁场和梯度有关的项，有

$$\alpha\psi+\beta|\psi|^2\psi=0 \tag{10-28}$$

由此得

$$|\psi|^2=-\frac{\alpha}{\beta}=|\psi_0|^2 \tag{10-29}$$

这说明在弱磁场条件，“有效波函数”具有刚性(n_s与$\boldsymbol{r}$无关)．这时(10-23)式与伦敦理论中的方程式完全相同，再同麦克斯韦方程联立，可以得到伦敦的磁场穿透深度．

$$\lambda_L=\left(\frac{m^*}{\mu_0 n_s q^{*2}}\right)^{1/2} \tag{10-30}$$

这就是说在弱场极限下，金兹堡-朗道理论可以得到与伦敦理论一样的结果．

如果有序度参量$\psi(\boldsymbol{r})$随空间的变化是不可忽略的（但没有磁场)，对于一维问题(10-22)式可以写成

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\alpha\psi+\beta|\psi|^2\psi=0 \tag{10-31}$$

并令$\psi=\psi_0+f$（ψ_0为上述刚性有效波函数)，注意到$\beta=-\alpha/|\psi_0|^2$，可得关于f的微分方程

$$\frac{d^2f}{dx^2}-\frac{4m^*|\alpha|}{\hbar^2}f=0$$

定义

$$\xi^2=\hbar^2/4m^*|\alpha|$$

得

$$f=\psi-\psi_0=C\exp(-x/\xi)$$

所以，超导电子浓度有显著变化的范围大约为ξ，称ξ为相干长度．通常$\xi\sim10^{-4}$cm，远大于穿透深度λ_L($\lambda_L\sim10^{-6}$cm)．以后我们还会看到，相干长度是一个很重要的概念．

二、磁通量子化

超导环中的磁通量是量子化的，这是一种宏观的量子现象. 如果在如图 10-10 所示的超导环中的磁通量用 Φ_L 表示，则有

$$\Phi_L = n\Phi_0,\quad n = 0, 1, 2, \cdots \tag{10-32}$$

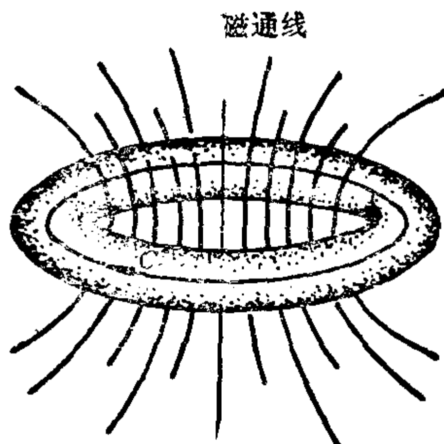


图 10-10　超导环中的磁通线

式中

$$\Phi_0 = \frac{h}{2q} \cong 2.0678 \times 10^{-15}\mathrm{W_b}$$

Φ_0 称为磁通量子.

利用金兹堡-朗道方程，可以证明超导环内的磁通是量子化的. 金兹堡-朗道方程(10-23)可写作

$$\boldsymbol{j}_s = \frac{q^*\hbar}{m^*}|\psi|^2\nabla\phi - \frac{q^{*2}}{m^*}|\psi|^2\boldsymbol{A}$$

从而可以写出(注意 $m^* = 2m \quad q^* = 2q$)

$$\nabla\phi = \frac{2q}{\hbar}\boldsymbol{A} + \frac{m}{\hbar q|\psi|^2}\boldsymbol{j}_s$$

在超导环内取环路积分 Γ，于是

$$\oint_\Gamma \nabla\phi\cdot d\boldsymbol{l} = \frac{2q}{\hbar}\oint_\Gamma \boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{l} + \oint_\Gamma \frac{m}{\hbar q|\psi|^2}\boldsymbol{j}_s\cdot d\boldsymbol{l} \tag{10-33}$$

由于超导体内 $\boldsymbol{j}_s = 0$，故(10-33)式右边第二项为零. 另外，为保持有序度参量 $\psi(\boldsymbol{r})$ 的单值性，(10-33)式左边应为 2π 的整数倍，即

$$\oint_{\Gamma} \nabla\phi \cdot d\boldsymbol{l} = 2n\pi$$

又由于

$$\oint_{\Gamma} \boldsymbol{A} \cdot d\boldsymbol{l} = \oiint \nabla \times \boldsymbol{A} \cdot d\boldsymbol{s} = \boldsymbol{\Phi}_L$$

所以有：

$$\Phi_L = 2n\pi \frac{\hbar}{2q} = n\frac{h}{2q} = n\Phi_0$$

即(10-32)式.

唯象的金兹堡-朗道方程和微观的薛定谔方程形式上一样，预示了超导体具有类似微观现象中的量子化现象，这是一些宏观量子现象. 磁通量量子化就是宏观量子现象中的一个重要例子.

从伦敦方程到金兹堡-朗道方程，是人们对超导电性现象认识的进步. 金兹堡-朗道方程虽然只适用于T_c附近，但它的结论在定性上也适用于更低的温度. 金兹堡-朗道理论虽有成功的一面，但也有不足. 首先，金兹堡-朗道方程是不含时间的，它只能处理有序度参量不随时间改变的现象，另外，金兹堡-朗道方程给出的结果在定量上是不能用于比T_c低很多的温度.

§ 10-5 超导态微观图象

伦敦理论、金兹堡-朗道理论都没有能指出产生超导电性的微观物理原因，直到1957年，由巴丁(Bardeen)库伯(Cooper). 和施里弗(Schrieffer)发表的经典性文章才确立了超导电性量子理论的基础，通常称为BCS理论.

在超导微观理论建立过程中，"同位素效应"起过很重要的作用. 1950年实验发现，同一种超导元素的各种同位素的T_c与同位素原子质量之间存在下列关系

$$T_c M^{\alpha} = 常数$$

称为同位素效应．对于一般元素，$\alpha \cong \frac{1}{2}$．这表明晶格振动必定起着重要的作用，启发人们认识到电子-晶格振动的相互作用是超导电性的根源．固体中的电子以发射或吸收声子的方式与晶格振动相互作用．1950年弗烈里希(Frölich)指出两个电子之间可以通过交换声子而产生间接的相互作用，即一个电子发射一个声子，随后这个声子，立即被另一个电子所吸收．相互作用能用二阶微扰理论计算，他曾证明这种交换声子的电子间相互作用，在某种条件下，可以是相互吸引的．图 10-11 中示意地画出了由声子传递的电子-电子相互作用，图中直线表示电子，波纹线表示声子，在发射声子及第二个电子吸收声子的过程中有动量守恒，这就保证了初态和终态之间动量守恒．虽然在初态和终态之间能量必须守恒，但在初态和中间态之间或在中间态与终态之间能量并不一定守恒，这是因为根据测不准关系$\Delta E \cdot \Delta t \simeq \hbar$，中间态的寿命$\Delta t$很短，它的能量不确定性$\Delta E$就会很大，这种能量不守恒的过程叫做虚过程，而声子的虚发射只有在有第二个电子准备几乎立即吸收该声子时，才有可能发生．当然，在电子之间还有库仑排斥作用，(这种库仑作用由于屏蔽效应而减弱)只有当由于交换虚声子而诱导

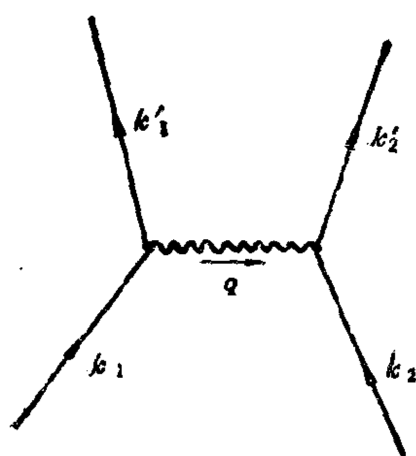


图 10-11　由声子传递的电子-电子相互作用示意图

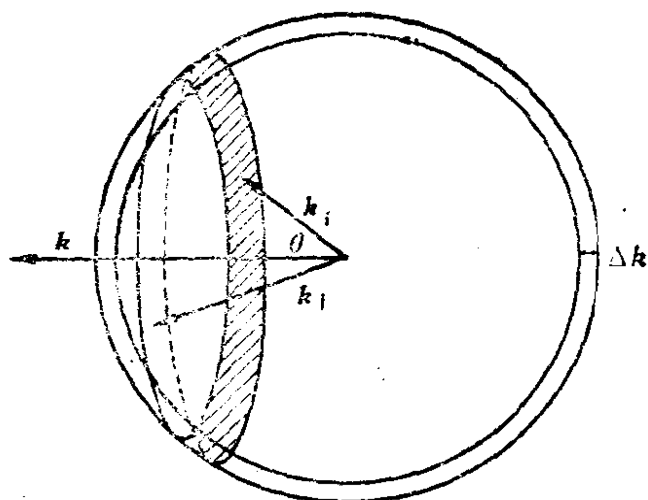


图 10-12　形成总的波矢量为k的电子对的示意图

的电子间的吸引作用超过库仑排斥作用时，才表现出净吸引作用．净吸引作用的效果是形成电子对．

通过简单的论述可以说明动量相反的两个电子形成电子对的可能性最大．考虑两个电子它们的状态为 $\boldsymbol{k}_i$和 $\boldsymbol{k}_j$，它们的能量等于费米能，所以 $k_i=k_j=k_F$(球形等能面近似)，这对电子的总波矢量 $\boldsymbol{k}_i+\boldsymbol{k}_j=\boldsymbol{k}$．对于某一特定的 $\boldsymbol{k}$，模 $k=2\,k_F\cos\theta$，只有如图10-12中环上的电子态能形成这样的电子对．但是对于 $\boldsymbol{k}=0$，即 $\boldsymbol{k}_i=-\boldsymbol{k}_j$，费米球上所有电子都能形成电子对．因此$\boldsymbol{k}=0$ 的那些电子对的态的数目远大于 $\boldsymbol{k}\neq 0$ 的情况．严格来说，由于声子有能量 $\hbar\omega\boldsymbol{q}$，使得 k_F以外宽度Δk 的球壳中的电子态都可能有贡献，其Δk满足 $\hbar^2k_F\Delta k/m=\hbar\omega\boldsymbol{q}$，但是这不影响上述结论的正确性．因此，由动量相反的两个电子配对所得到的能量降低最大．如果进一步考虑到自旋，由于波函数空间对称性，与氢分子相类似，当两电子自旋相反时有利于能量降低．

根据上面所述，我们可以得到如下的物理图象：在正常态下，电子形成费米球的分布；在超导态时，低能量的，即在费米球内部的电子，仍与正常态中的一样．但在费米面附近的电子，在交换虚声子所引起的吸引力作用下，按相反的动量和自旋两两地结合成电子时，这种电子对通常称为库伯对．

在 $T=0$，在超导体内费米面附近的电子全部组成电子对，这就是系统的基态．把一个电子对拆散成为两个正常电子时，至少需要 2Δ 的能量．意味着系统不可能有在基态与2Δ 之间的能量，这就表明存在有能隙，超导体的很多性质与存在有这个能隙有关．根据 BCS 理论有

$$\Delta=2\,\hbar\omega_L\exp[-1/N(E_F)G]$$

这里 $\hbar\omega_L$是平均声子能量，$N(E_F)$为费米能级处的能态密度，G是代表电子-声子耦合强弱的系数．$N(E_F)$和 G 越大越有利于产生超导电性．

在有限温度下将出现热激发的正常电子，也就是说热扰动将会破坏库伯对．正常电子的数目由费米分布函数所决定．在($\boldsymbol{k}\uparrow$)态或($-\boldsymbol{k},\downarrow$)态中任何一个态中没有电子，就不可能形成($+\boldsymbol{k}\uparrow$，$-\boldsymbol{k}\downarrow$)电子对，这将使相互作用能降低，因而能隙参量$\Delta$是温度的函数，随温度上升$\Delta$将减小，在$T=T_c$时，能隙消失，$\Delta(T_c)=0$．图 10-3 中给出了$\Delta(T)/\Delta(0)\sim T/T_c$的曲线，实线是 BCS 理论的结果，实验点$\Delta$，○，×，□，分别表示锡、钽、铅、铌的结果．

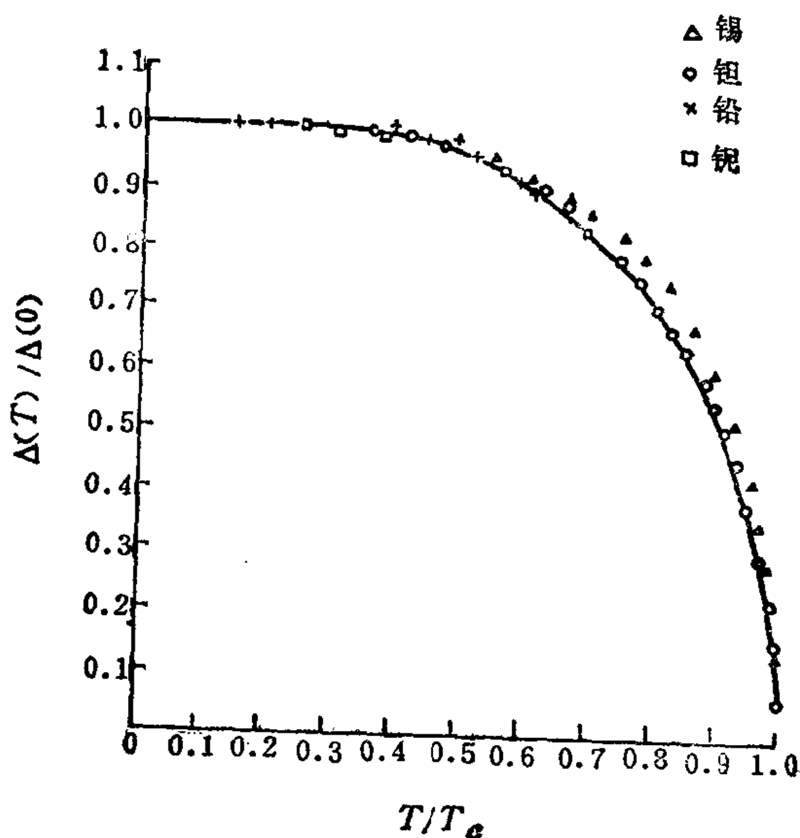


图 10-13 超导能隙随温度的变化

根据 BCS 理论，$T=0$ K 时的能隙与临界温度T_c之间的关系是：

$$2\Delta(0)=3.53\ k_BT_c$$

表 10-5 中列出了 $2\Delta(0)/k_BT$ 的实验值，由表可见大部分与理论值 3.53 是很接近的．[$\Delta(0)$的数值是利用§10-7 中的隧道效应测量的．

表 10-5　$2\Delta(0)/k_BT$ 的测量值

超　导　体	测　量　值
Cd	3.2 ± 0.1
Hg	4.6 ± 0.1
La	3.2
Nb	3.6
Pb	4.33 ± 0.01
V	3.4
Zn	3.2 ± 0.1

最后，我们要着重指出两点：首先，由于电子对内电子之间的吸引作用很小，不能把电子对理解成像双原子分子那样紧密结合的实体. 我们可以根据电子对的结合能，利用测不准关系，估计出电子对的空间尺度. 设其用 ξ 来表示，局限在这个尺度内的电子有动量不确定度 $\Delta p\sim\hbar/\xi$，相应地有动能不确定度

$$\Delta\left(\frac{p^2}{2m}\right)=\frac{p}{m}\Delta p=\frac{p_F}{m}\frac{\hbar}{\xi}$$

只有当动能不准定度小于$\Delta(0)$时，两个电子才能结合成对，所以

$$\xi\gtrsim=\frac{\hbar p_F}{\Delta(0)m}\equiv\xi_0$$

ξ_0称为 BCS 相干长度. 把$\Delta(0)$的数值代入，可估计出 $\xi_0\sim10^{-4}$cm（与在上一节引入的相干长度有相同的数量级）. 由此可见，一个电子对在空间延展的范围是很大的(约为晶格常数的一万倍)，必然存在许多电子对互相重叠交叉地分布在同一空间范围内. 关于两个电子结合成对的比较正确的理解，应认为它们不象两个正常电子那样互不相关地运动，而是存在着一种关联性，ξ 代表存在这个关联效应的空间尺度. 其次，所谓电子对和能隙都应理解为全部电子的集体效应，一对电子间的吸引作用不是两个电子加上晶格就会存在的，它是通过整个电子气体与晶格相耦合而产生的，它

的大小，强弱取决于所有电子的状态．上面已讨论过当温度升高时，由于电子分布的变化，从而影响能隙的大小就是一个例子．

超导态的宏观物理现象大都可以基于这个微观物理图象而得到解释．例如零电阻现象，在超导态的基态，动量相反的电子形成库伯电子对，设有电流流动．当超导体处于载流的超导态时，每个库伯对的总动量不再为零．这时所有库伯对都具有同一动量 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$，表示成$\left[\left(\boldsymbol{k}_i+\frac{\boldsymbol{k}}{2}\right)\uparrow,\ \left(-\boldsymbol{k}_i+\frac{\boldsymbol{k}}{2}\right)\downarrow\right]$．所以在载流态，超导体中的电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间的分布整体地移动$\frac{\boldsymbol{k}}{2}$，如图 10-14 所示．在普通导体中出现电阻的原因是因为载流子会受到散射而改变动量．在超导体情况下，组成库伯对的电子不断地互相散射，但在散射过程中总动量保持不变，所以电流没有变化．只有使库伯对分裂的散射才有可能改变载流子的总动量．但是库伯对分裂所需的最小能量是 2Δ，在电流密度比较低的情形，无法提供这样的能量，所以没有电阻效应，这就是零电阻效应．

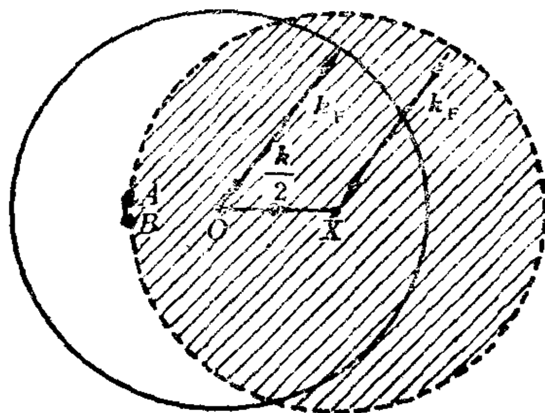


图 10-14　载流超导体的动量分布

在载流状态时，电子的整体运动的动量为 $\hbar\boldsymbol{k}/2$，同不载流的超导态相比，动能增加了，当附加的动能超过了能隙的时候，引起总动量变化（即导致库伯对分裂）的散射就可以发生，这意味着存在临界电流密度，超过临界电流密度就会出现电阻。

基于微观理论还可以讨论其他超导电宏观物理性质，如迈斯纳效应、比热等．

§ 10-6 第二类超导体

绝大多数元素超导材料的磁化曲线如图 10-15(*a*) 所示（与 § 10-2 图 10-4 是相同的），称为第一类超导体．而有另外一类超导材料，包括一些合金和少数过渡金属，它们的磁化曲线如图

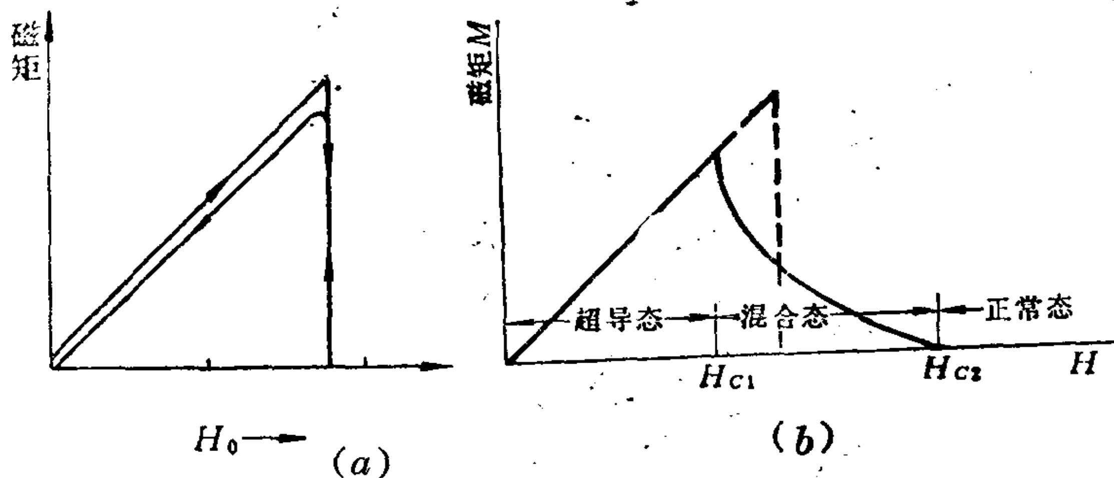


图 10-15 磁化曲线 (*a*) 第一类超导体 (*b*) 第二类超导体

10-15(*b*)所示．在磁化曲线上存在两个临界磁场：下临界磁场 H_{c1} 和上临界磁场 H_{c2}．当外磁场 $H<H_{c1}$ 时，样品处于超导态；当 $H>H_{c2}$ 时，样品处于正常态；而当 $H_{c1}<H<H_{c2}$ 时，样品处于混合态，这时磁通量并不是全部被排出体外，而是有部分磁通穿过，这一类超导材料称为第二类超导体．理想的第二类超导体磁化过程也是可逆的．与第一类超导体相似，上、下临界磁场的温度曲线一般也近似有

$$H_{ci}(T)=H_{0i}\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right],\quad i=1,2$$

的形式．图 10-11 是它们的函数图线．两条曲线把 H-T 平面分成三个区域，$H_{c1}(T)$ 以下的区域为超导态；$H_{c2}(T)$ 以上的区域为正常态；$H_{c1}(T)$ 与 $H_{c2}(T)$ 之间的区域为混合态．第二类超导体处于混合态时，体内有磁感应线穿过，形成许多半径很小的圆柱形

正常区，正常区周围是连通的超导区，如图 10-17 所示. 整个样品的周界仍有抗磁电流. 这样，第二类超导体在混合态时，既有抗磁性（但不是完全抗磁性）又有零电阻效应. 当外磁场增加时，圆柱形正常区的数目不断增加，达到上临界磁场时，相邻圆柱体彼此接触，超导区消失，整个材料变成了正常态.

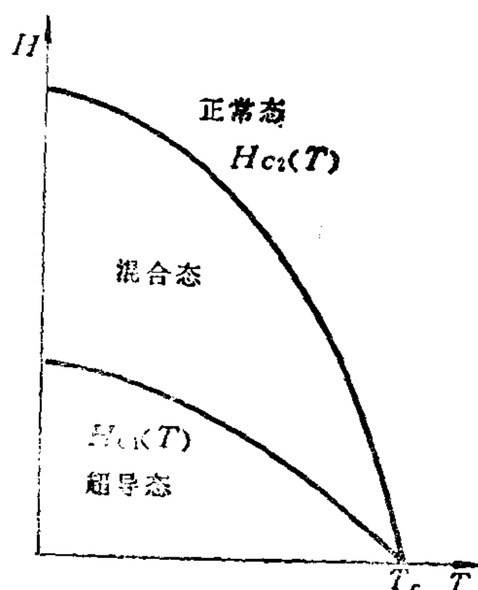


图 10-16 在磁场中第二类超导体的超导态、混合态和正常态

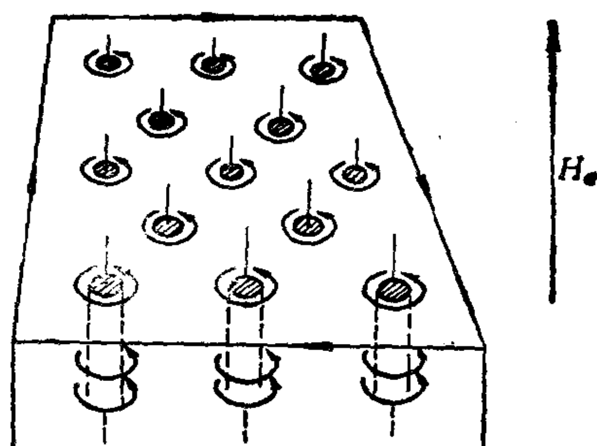


图 10-17 混合态、同时表示出圆柱形正常区及环绕的超导电流竖线代表穿过正常心的磁通

可以用实验的办法观察混合态的结构. 埃斯曼（Essmann）和特劳贝尔（Trävble）利用缀饰技术首先进行了观察. 把很小的（约 500 Å）铁磁粉放在处于混合态的第二类超导体表面，这些微粒自动定位在磁通最强的地方，即圆柱形正常区在表面露头的地方，形成的图案可用电子显微镜观察到，图 10-18 是一张典型的照片，从照片上可以看到，它们呈周期性三角密排格子排列，这是因为圆柱形正常区的涡旋电流产生的磁场之间排斥作用的结果. 我们把一个圆柱形正常区叫做一根磁通线，它的磁通量恰好等于磁通量子，这可以用实验的方法来验证，由显微照片上直接数出超导体内磁



图 10-18 混合态结构的实验观察

通线的总数N，再测量穿过超导体的总磁通量ϕ，ϕ/N就是一根磁通线具有的磁通量．实验结果表明，它和$\phi_0=\frac{h}{2q}$磁通量子是相等的．正是由于这个性质，所以磁通线只能整体的消灭或产生．

在第二类超导体的混合态中存在有许多正常态和超导态的界面．正常态和超导态的分界面不可能是一个截然划分的几何面，而是存在有一个过渡层．在这个由正常态向超导态的过渡层中，磁场由正常态区域中的有限值连续地下降为零，而有序度（即超导电子数）由零连续地上升到超导区深部的数值．在界面过渡区中，磁场和有序度的变化形成界面能．界面能有两部分：一是因为磁场进入超导区穿透深度λ_L的范围，而减少的磁能，单位界面积约为$\lambda_L\mu_0H^2/2$．另一是界面附近相干长度ξ范围内，超导电子数目下降，而引起的吉布斯自由能增加，由(10-9)可知，单位界面积约为$\xi\mu_0H_c^2/2$．因此界面能有

$$\sigma=\xi\frac{\mu_0 H_c^2}{2}-\lambda_L\frac{\mu_0 H^2}{2} \tag{10-34}$$

若 $\xi>\lambda_L$，在 $H<H_c$ 时，界面能为正，体内出现两相界面在能量上是不利的，这就是第一类超导体的情况．若 $\xi<\lambda_L$，在 $H<H_{c1}$（下临界磁场）时，也有 $\sigma>0$；但在磁场介于下临界磁场 H_{c1} 和上临界磁场 H_{c2} 之间的时候，界面能为负，这时超导体内出现正常态、超导态界面在能量上是有利的，超导体处于混合态，这就是第二类超导体的情形．图 10-19 中示意地画出了两类超导体中界面能的比较．

我们可以将穿透深度 λ 与相干长度 ξ 之比写为

$$\kappa=\frac{\lambda_L}{\xi} \tag{10-35}$$

κ 随不同超导材料而异，称为金兹堡——朗道常数，κ 是超导材料的重要参量．按(10-34)式，当 $\xi=\lambda_L$ 或 $\kappa=\frac{\lambda_L}{\xi}=1$ 是两类超导体的分界．但(10-35)式仅仅是粗略分析的结果，认真地分析指出两类超导体的准确分界是：

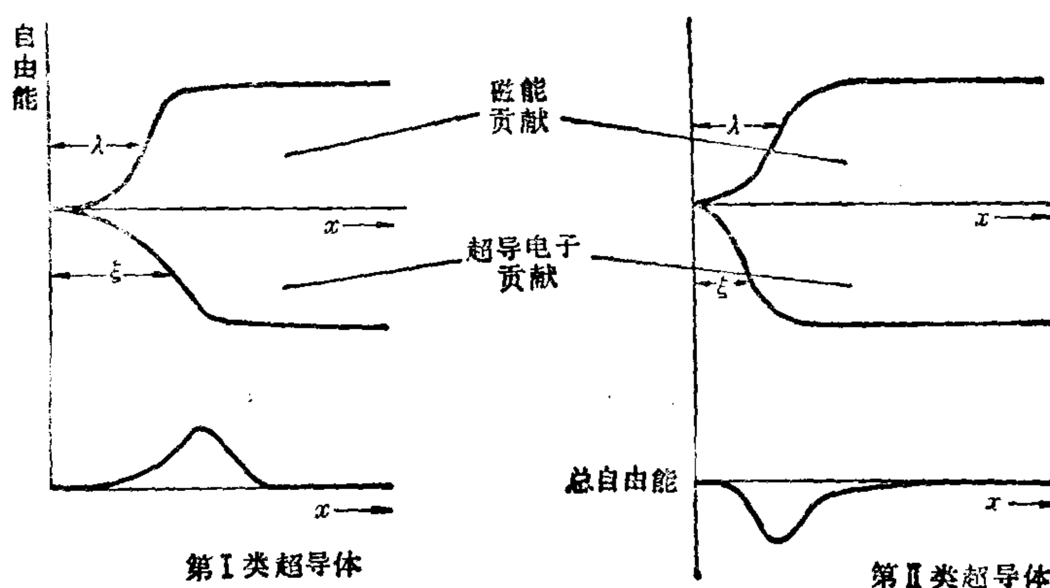


图 10-19　两类超导体的界面能的比较

$$\kappa=\frac{1}{\sqrt{2}}$$

大多数纯金属中相干长度的值 ξ_0 约为 10^{-4}cm，比穿透深度(约为 5×10^{-6}cm)大得相当多，因而 κ 很小，界面能为正，它们是第一类超导体. 但是金属中的杂质会使电子平均自由程减小，因而有可能使不纯金属或合金中的相干长度可远小于穿透深度. 所以，一些合金或十分不纯的金属通常属第二类超导体.

上面讨论的实际上是理想的第二类超导体，非理想第二类超导体的区别在于材料内存在有缺陷，这些缺陷又称为钉扎中心，把缺陷作用在磁通线上的力叫做钉扎力. 由于钉扎力的作用，磁通线有可能不像在理想第二类超导体中那样，排列成周期性点阵，而是分布不均匀的. 在磁化过程中表现出有滞后和剩磁，也就是说磁化是不可逆的. 非理想第二类超导体的临界电流是由钉扎力来决定的，钉扎力越强，磁化曲线的迴滞越大，临界电流越高.

超导体具有一定的无阻负载电流的能力，所以，用超导线绕制的磁体没有焦尔热损耗，用它产生强磁场比常规磁体要经济得多. 第一类超导体的临界磁场很低，不可能制成有实用价值的磁体. 只有用第二类超导体才能制成高场强的超导磁体. 实际上，有实用价值的主要是非理想的第二类超导体，例如工业生产的NbTi线是用一定的冷加工和热处理工艺加工成的，其中存在着大量的缺陷，在2-9T磁场中，它的临界电流密度高达 $2\times10^5-10^4$ A/cm^2，可用来绕制10 T以下的磁体，而一根几乎没有缺陷的NbTi线，在相同的磁场范围内，临界电流密度却几乎等于零.

§ 10-7 单粒子隧道效应

这一节我们将介绍贾埃沃(Giaever) 1960年首先进行的一项重要实验，这就是通过电子穿过极薄绝缘层的隧道效应，直接测量

超导态的能隙.

两层正常金属用薄薄的氧化层势垒隔开，就构成正常金属-绝缘层-正常金属隧道结，简写为N-I-N结. 当绝缘层足够薄时，电子将可能有一定几率隧道穿透这个势垒. 当然，与前面讨论过的隧道效应相类似，在直接隧道穿透的过程中，能量是守恒的，而且只有在电子隧穿入的态为空态的条件下，隧道效应才能发生. 所以在没有外加电压时，两层金属的费米能级相等，没有电流流过. 当有外加电压V时，两层金属费米能级相差$-qV$，在这个能量范围内电子的隧道穿透形成净电流，一般来说电流I与电压V成正比.

1960年贾埃沃发现，如果金属中的一个变为超导态时，电流-电压特性曲线由图10-20中的直线变成图中的曲线. 这时变成了超导体-绝缘体-正常金属结，简写为S-I-N结. 在超导体内存在有以费米能级为中心的能隙，能隙宽度为2Δ. 图10-21中画出了超导态的单粒子能态密度函数$N_s(E)$. 根据BCS理论有：

$$
\begin{aligned}
N_s(E) &= N(E)\left|\frac{E}{\sqrt{E^2-\Delta^2}}\right|, \quad |E|>\Delta \\
&= 0 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad , \quad |E|<\Delta
\end{aligned}
$$

其中$N(E)$为正常态时的态密度. 加上绝对值符号是因为态密度总是正数. 在$|E|<\Delta$时，$N_s(E)=0$，是因为在能隙内没有电子态；在$|E|\gg\Delta$时，$N_s(E)\approx N(E)$，在$|E|$接近于Δ值时，$N_s(E)\to\infty$，超导态时费米能级附近2Δ能隙之内不存在电子态，与半导体能带中的带隙相类似. 当$T=0$ K时，在2Δ能隙之下全部填满电子，在2Δ能隙之上全部为空态，对应于BCS理论的基态. 当$T\neq 0$ K时，出现电子的激发，即在能隙之上出现了少量电子，与此对应，在能隙之下出现少量空态(亦可称为空穴). 在图

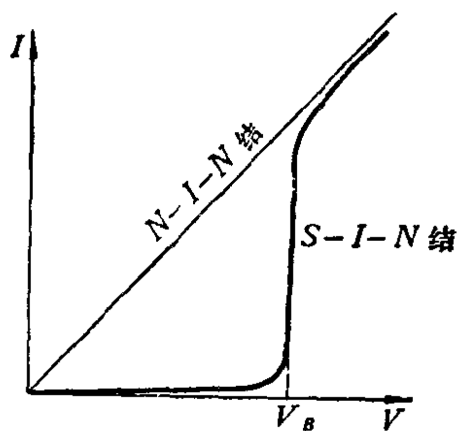


图 10-20 单粒子隧道效应的电流-电压关系

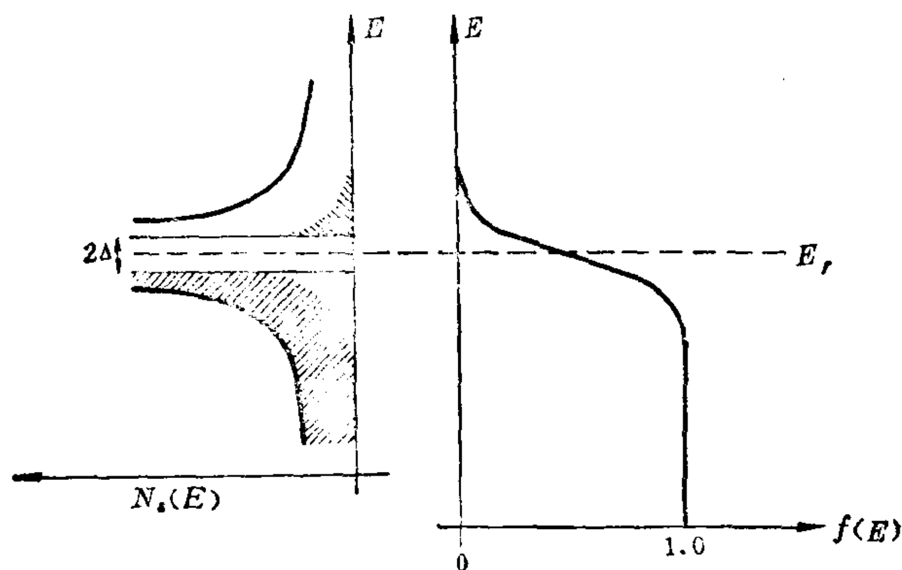


图 10-21 超导态的单粒子能态密度，以及在 $T\neq0$ K 时，电子的分布

10-21 中也示意画出了 $T\neq0$ K 时的情况，影线代表有电子占据，右图为费米分布函数. 以上这种表示方法叫做半导体模型，这种表示方法广泛的用于讨论隧道效应. 但是超导态是一种集体效应，这种方法却是单粒子近似，这种方法不能反映超导态电子结成对这一重要事实. 因此，用这种方法讨论超导态时，必须十分小心.

下面我们根据半导体模型讨论 S-I-N 结的单粒子隧道电

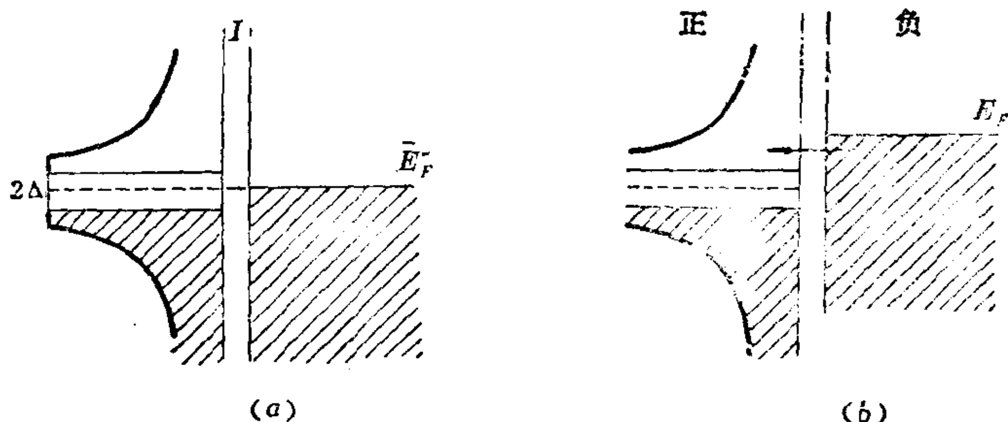


图 10-22 S-I-N 结单粒子隧道电流
(a) 没有外加偏压，(b) 有外加偏压

流. 在$T=0$ K,从图 10-22 可以看出,当 $0<V<\Delta/q$时,不能产生隧道电流,只有当 $V\geqslant\Delta/q$ 时,才能产生隧道电流.在V刚达到Δ/q时，由于左边超导态的态密度很高，电流 I 急剧上升；V 继续增大,I 亦增大;当 V 的数值超过 Δ/q 一段之后，由于$|E|\gg\Delta$ 时，$N_s(E)\cong N(E)$,电流 I 随电压的变化，与 N-I-N 结的结果相一致. 这就是图 10-20 中所示的 S-I-N 结的电流-电压关系曲线.在 $T\neq0$ K 时,由于超导态能隙之上有少量电子，能隙之下有少量空状态,当 $0<V<\Delta/q$ 时,也会存在有一定的隧道电流,不过这种隧道电流是较小的.

当两层金属都处于超导态时，称为 S-I-S 结. 同样可以根据半导体模型对 S-I-S 结的电流-电压特性进行讨论. 如果两层金属是同一种材料，电流-电压特性与 S-I-N 结相类似，只是电流急速增加的阀值电压为 $2\Delta/q$. 如果两侧金属是不同种材料，能隙不同,分别为 Δ_1、Δ_2、且 $\Delta_1>\Delta_2$,其电流-电压关系稍微复杂一些,如图 10-23 所示. 在 $T\neq0$ K 时,$V=\dfrac{\Delta_1-\Delta_2}{q}$处，出现隧道电流的极大,$V=\dfrac{\Delta_1+\Delta_2}{q}$时,电流急剧增加.（对于 $T=0$ K，仅当

$V \geqslant \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{q}$时，才有隧道电流）

利用S-I-N结或S-I-S结的I-V特性曲线可以方便准确地

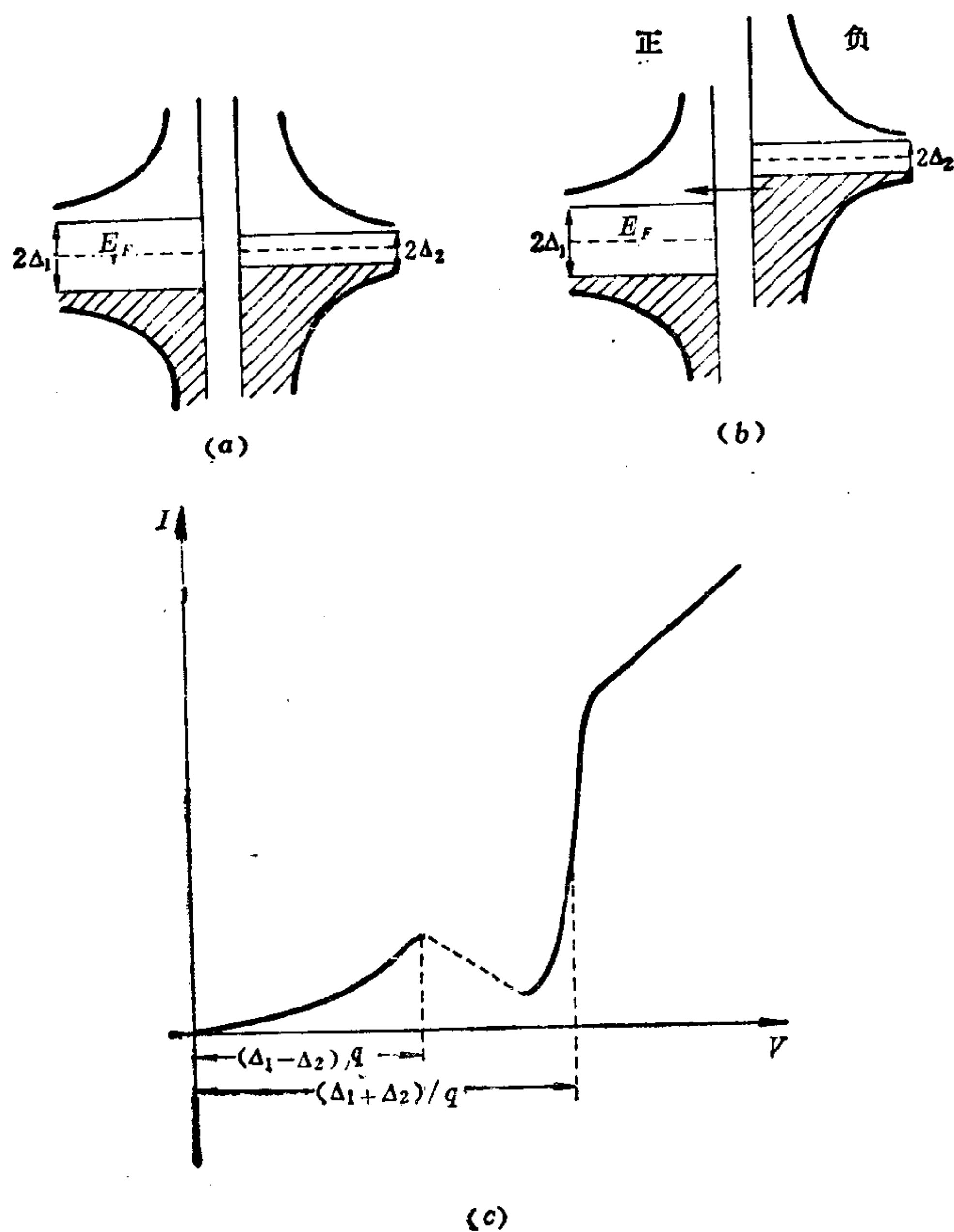


图 10-23　S-I-S结的单粒子隧道电流

(a) 能态密度；
(b) 产生隧道电流的示意图；
(c) 电流-电压关系

测量超导体的能隙 Δ，§10-5 中列出的超导能隙的实验结果就是利用单粒子隧道效应获得的．同时还可以利用 $dI/dV-V$ 曲线，d^2I/dV^2-V 曲线研究超导体的态密度、有效声子谱等．

§ 10-8 约瑟夫森效应

1962 年约瑟夫森(Josephson)研究了两块超导体被一层薄绝缘层分开的 S-I-S 结．从理论上预言将会有如下的物理现象：

1．当两端电压为零时，可以存在一股很小的超导电流，这是超导电子对的隧道电流．电流有一临界电流密度 J_c 临界电流密度值依赖于磁场．这种现象称为直流约瑟夫森效应．

2．当结两端的直流电压 $V \neq 0$ 时，仍然存在有超导电子对的隧道电流，但这是一个交变的超导电流，其频率 ω 与 V 成正比，满足关系式 $\omega = \frac{2qV}{\hbar}$．外加一个频率为 ω_1 的交变电磁场会对结内的交变电流起频率调制作用，从而产生直流分量．在直流 $I-V$ 特性曲线上会出现一系列台阶，该电流台阶所对应的电压值满足 $2qV/\hbar = n\omega_1$．这种现象称为交流约瑟夫森效应．

上述 S-I-S 结，常称为约瑟夫森超导隧道结．它是一种弱连接超导体．所谓弱连接超导体，是指两个超导体用另一个物体(可以是超导体，也可以是包括绝缘介质在内的非导体)把它们连接起来．如果这个体系能够而且只能够让很小的超导电流 I_s 从一个超导体流向另一个超导体，我们就把它叫做弱连接超导体．图 10-24 中示意画出了几种典型的弱连接超导体．其中(a)就是约瑟夫森隧道结，通常的制备方法是在衬底板上用蒸发等方法淀积一层超导膜 S_1，用热氧化等方法生长很薄一层绝缘膜后，再蒸发另一层超导膜 S_2，在 S_1 和 S_2 交叉处便形成了超导结．超导结的临界电流一般介于 10 μA 至几十 mA 之间．图中(b)所示的是超导微桥，它是由同一种超导材料制成的超导薄膜，中部有一狭窄区

域(或称作细颈),称为桥区. 桥区长度一般为 0.3 μ—1 μ,桥区宽度约为 0.3 μ—0.5 μ,膜厚一般为 0.05μ—0.3μ.超导微桥使得两侧超导体实现弱连接呈现约瑟夫森效应,临界电流的大小由桥区的宽度决定,它的数量级约为 1 μA 至 1 mA. 图中(c)为点接触,将一超导线的一端磨尖,加工成圆锥状,尖部进行抛光,让它的尖端与另一个经研磨抛光的超导体表面轻轻接触便形成了点接触.

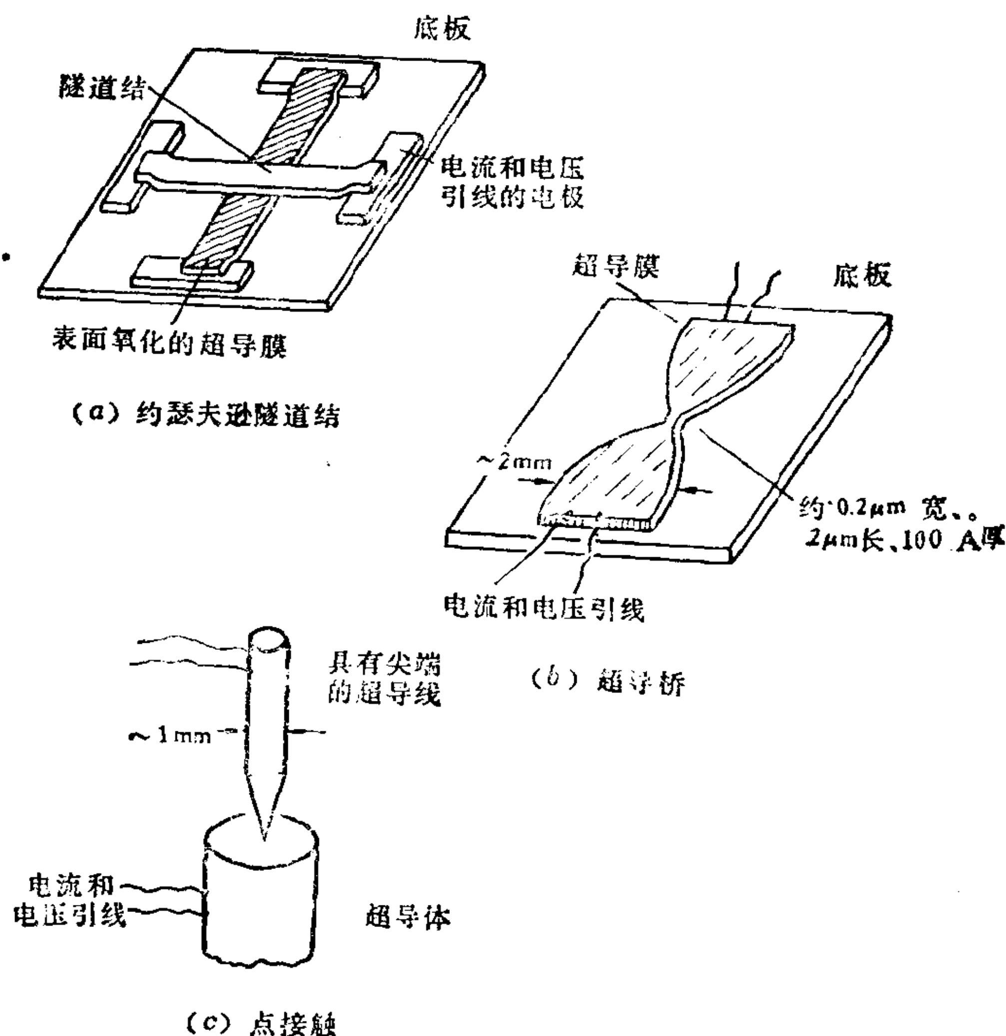


图 10-24 典型的弱连接超导体

由于点接触的触点情况对机械压力很敏感,它的临界电流 I_c 随接触压力加大而增大,数量级约为 0.1 μA 至 1 mA. 还有一些其它

形式的弱连接超导体，但是这三种是实际应用较多的．下面我们将主要结合约瑟夫森隧道结进行讨论，其结果基本上可以推广到超导微桥和点接触．

一、直流约瑟夫森效应

设想在超导态可以引入有效波函数

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\omega(\boldsymbol{r},t)e^{i\phi(\boldsymbol{r},t)}$$

其中

$$\omega(\boldsymbol{r},t)=\sqrt{n_s(\boldsymbol{r},t)}$$

$\phi(\boldsymbol{r},t)$为位相因子，$n_s(\boldsymbol{r},t)$为超导电子对数．同时认为有效波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$满足量子力学波动方程

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=H\psi$$

如果隧道结势垒区过厚，两侧超导体没有相互之间的耦合，则两侧超导体的有效波函数 ψ_1 和 ψ_2 各自独立地满足波动方程，即

$$i\hbar\frac{\partial\psi_1}{\partial L}=H_1\psi_1$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi_2}{\partial t}=H_2\psi_2$$

式中 $\psi_1=\sqrt{n_{s1}}\ e^{i\phi_1},\psi_2=\sqrt{n_{s2}}\,e^{i\phi_2}$．假若隧道结的势垒层足够薄，使得两侧超导体之间存在有弱耦合，这时两侧超导体的就不是完全独立的了，ψ_1 和 ψ_2 应满足下列方程组

$$\begin{cases}i\hbar\dfrac{\partial\psi_1}{\partial t}=H_1\psi_1+k\psi_2\\[2ex] i\hbar\dfrac{\partial\psi_2}{\partial t}=H_2\psi_2+k\psi_1\end{cases}$$

式中 k 为耦合系数，表征两侧超导体弱耦合的程度．为了简单起见，假定两侧超导体是全同的，它们都处于零电位，简化为：

$$\begin{cases} i\hbar\dfrac{\partial\psi_1}{\partial t}=k\psi_2 & (10\text{-}36) \\ i\hbar\dfrac{\partial\psi_2}{\partial t}=k\psi_1 & (10\text{-}37) \end{cases}$$

把 $\psi_1=n_{s1}^{1/2}e^{i\phi_1}$ 和 $\psi_2=n_{s2}^{1/2}e^{i\phi_2}$ 代入，有

$$\begin{cases} i\hbar\dfrac{\partial\psi_1}{\partial t}=i\hbar\left[\dfrac{1}{2}\ n_{s1}^{-\frac{1}{2}}e^{i\phi_1}\dfrac{\partial n_{s1}}{\partial t}+i\psi_1\ \dfrac{\partial\phi_1}{\partial t}\right]=k\psi_2 & (10\text{-}38) \\ i\hbar\dfrac{\partial\psi_2}{\partial t}=i\hbar\left[\dfrac{1}{2}\ n_{s2}^{-\frac{1}{2}}e^{i\phi_2}\dfrac{\partial n_{s2}}{\partial t}+i\psi_2\ \dfrac{\partial\phi_2}{\partial t}\right]=k\psi_1 & (10\text{-}39) \end{cases}$$

用 $n_{s1}^{1/2}e^{-i\phi_1}$ 乘(10-38)式

$$i\hbar\left[\frac{1}{2}\frac{\partial n_{s1}}{\partial t}+in_{s1}\frac{\partial\phi_1}{\partial t}\right]=k(n_{s1}n_{s2})^{1/2}e^{i(\phi_2-\phi_1)} \tag{10-40}$$

用 $n_{s2}^{1/2}e^{-i\phi_2}$ 乘(10-39)式

$$i\hbar\left[\frac{1}{2}\frac{\partial n_{s2}}{\partial t}+in_{s2}\frac{\partial\phi_1}{\partial t}\right]=k(n_{s1}n_{s2})^{1/2}e^{i(\phi_2-\phi_1)} \tag{10-41}$$

分别对两式取其实部和虚部相等，得到

$$\begin{cases} \dfrac{\partial n_{s1}}{\partial t}=\dfrac{2k}{\hbar}(n_{s1}n_{s2})^{1/2}\sin(\phi_2-\phi_1) & (10\text{-}42) \\ \dfrac{\partial\phi_1}{\partial t}=-\dfrac{k}{\hbar}\sqrt{\dfrac{n_{s2}}{n_{s1}}}\cos(\phi_2-\phi_1) & (10\text{-}43) \\ \dfrac{\partial n_{s2}}{\partial t}=-\dfrac{2k}{\hbar}(n_{s1}n_{s2})^{1/2}\sin(\phi_2-\phi_1) & (10\text{-}44) \\ \dfrac{\partial\phi_2}{\partial t}=-\dfrac{k}{\hbar}\sqrt{\dfrac{n_{s1}}{n_{s2}}}\cos(\phi_2-\phi_1) & (10\text{-}45) \end{cases}$$

如果两侧超导体是全同的，则有 $n_{s1}\cong n_{s2}$，从而由(10-43) 式和(10-45) 式可得：

$$\frac{\partial\phi_1}{\partial t}=\frac{\partial\phi_2}{\partial t},\quad \frac{\partial}{\partial t}(\phi_2-\phi_1)=0. \tag{10-46}$$

由式(10-42) 和(10-44) 可得.

$$\frac{\partial n_{s1}}{\partial t}=-\frac{\partial n_{s2}}{\partial t} \tag{10-47}$$

其物理意义为一侧超导体失去超导电子对的速率刚好等于另一侧超导体增加超导电子对的速率．若外部构成闭合电路，可形成环流．考虑到超导电子对的电荷为 $2q$，有电流

$$j=2q\frac{\partial n_{s1}}{\partial t}=\frac{4qk}{\hbar}\sqrt{n_{s1}n_{s2}}\sin(\phi_2-\phi_1) \tag{10-48}$$

令 $\phi=\phi_2-\phi_1$，表示两侧超导态有效波函数的位相差，则(10-48)式可写成

$$j=j_c\sin\phi$$

这就是约瑟夫森第一方程，式中 $j_c=\frac{4qk}{\hbar}\sqrt{n_{s1}n_{s2}}$ 为约瑟夫森临界电流密度．以上的结果表明，在外电压 $V=0$ 时，有一直流超导电流，电流密度的数值在 j_c 和 $-j_c$ 之间，由位相差 $\phi_2-\phi_1$ 决定，这就是直流约瑟夫森效应．

(10-49)式表明超导电流能够穿过绝缘层并不引起电压降，夹在两侧超导体之间的绝缘层也具有了超导电性．约瑟夫森预言这一现象之后几个月，安德森(P. W. Andenson)和洛韦尔 (J. M. Rowell)测量了约瑟夫森超导结的电流-电压特性，证实了这一预言．图 10-25 中给出了典型的电流-电压关系曲线．假定结是由理想的电流源供电，只要电流不超过临界电流，结两端不会有电压降；一旦电流超过临界电流值，就会沿图中虚线 a 跳到单粒子隧道效应的曲线 b．此后如降低电压，电流将按单粒子隧道效应的曲线下降．

上面我们采用的是费曼(Feynman)提出的一种简化推导约瑟夫森方程的方法．这种办法只利用了一般的量子力学基础，物理图象明确．安贝格埃卡(Ambegaoker)和巴拉托夫 (Baratoff)

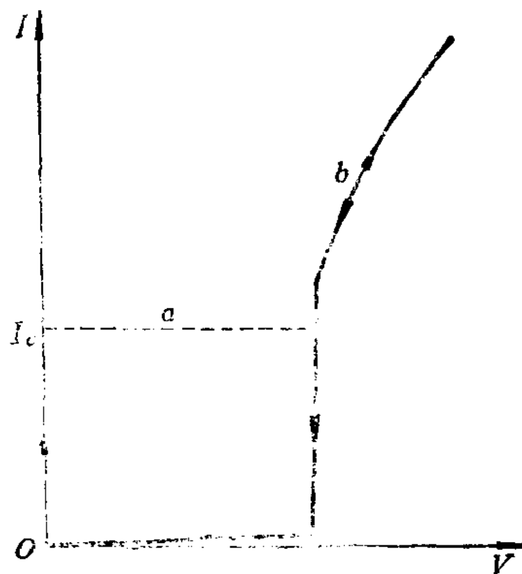


图 10-25 直流约瑟夫森效应的电流-电压关系

根据超导电性的微观理论导出了约瑟夫森效应的临界电流密度值

$$j_c=\frac{\pi\Delta(T)}{2qR_{NN}}\tanh\frac{\Delta(T)}{2k_BT} \tag{10-49}$$

其中 R_{NN} 是约瑟夫森结在两侧金属都处于正常态时，单位结面积上的电阻.

二、交流约瑟夫森效应

假定在结的两侧加上电压 V，电子对在穿过势垒时势能改变 $-2qV$. 可以认为电子对处于结的一侧时势能为 $-qV$，而在另一侧时势能为 $+qV$，代替方程(10-36) 和(10-37)，将有

$$i\hbar\frac{\partial\psi_1}{\partial t}=+qV\psi_1+k\psi_2 \tag{10-50}$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi_2}{\partial t}=-qV\psi_2+k\psi_1 \tag{10-51}$$

利用推导约瑟夫森第一方程时相同的步骤，可以得到

$$\frac{\partial n_{s1}}{\partial t}=\frac{2k}{\hbar}(n_{s1}n_{s2})^{1/2}\sin(\phi_2-\phi_1) \tag{10-52}$$

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial t} = -\frac{qV}{\hbar} - \frac{k}{\hbar}\sqrt{\frac{n_{s2}}{n_{s1}}}\cos(\phi_2 - \phi_1) \tag{10-53}$$

$$\frac{\partial n_{s2}}{\partial t} = -\frac{2k}{\hbar}(n_{s1}n_{s2})^{1/2}\sin(\phi_2 - \phi_1) \tag{10-54}$$

$$\frac{\partial \phi_2}{\partial t} = + qV/\hbar - \frac{k}{\hbar}\sqrt{\frac{n_{s2}}{n_{s1}}}\cos(\phi_2 - \phi_1) \tag{10-55}$$

根据(10-53) 和(10-55) 式及 $n_{s1} \cong n_{s2}$,有

$$\frac{\partial(\phi_2 - \phi_1)}{\partial t} = + 2qV/\hbar \tag{10-56}$$

这就是约瑟夫森第二方程. 进一步可以得到

$$\phi_2 - \phi_1 = \phi_0 + (2qVt/\hbar) \tag{10-57}$$

同样,可以由(10-52) 和(10-54) 得到电流表达式:

$$j = j_c\sin(\phi_2 - \phi_1)$$

把(10-57) 式代入,有

$$j = j_c\sin[\phi_0 + 2qVt/\hbar] \tag{10-58}$$

电流发生振荡, 频率是

$$\omega = 2qV/\hbar$$

这就是交流约瑟夫森效应. 1 μV 的直流电压产生振荡频率为 863.6 MHz. 这种交变的电流,对于时间的平均值等于零,因此在直流的电流-电压关系中是观察不到的. 但是交流约瑟夫森效应表明,当 $V \neq 0$ 时,电子对穿过势垒时, 会发射或吸收能量为 $\hbar\omega = 2qV$ 的光子. 利用这一效应,通过测量电压和频率,可以获得非常精确的 $q/\hbar$ 值.

如果用频率为 ω_1 的微波辐照处于直流偏压 V 的约瑟夫森结,此时结两端的电压为

$$V + v\cos\omega_1 t$$

代入(10-56) 式得到

$$\phi = \phi_2 - \phi_1 = \phi_0 + \frac{2qV}{\hbar}t + \frac{2qV}{\hbar\omega_1}\sin\omega_1 t$$

将其代入电流密度表达式，有

$$j = j_c \sin\left(\phi_0 + 2qVt/\hbar + \frac{2qV}{\hbar\omega_1}\sin\omega_1 t\right) \tag{10-59}$$

这时约瑟夫森电流不仅具有基频$\omega = 2qV/\hbar$分量，而且具有丰富的谐波分量．交流电压对约瑟夫森电流起频率调制作用．把(10-59)式做傅里叶展开，就可以证明，当满足

$$\frac{2qV}{\hbar} = n\omega_1 \tag{10-60}$$

时(n为整数)，存在有直流分量．在测量时固定辐照频率ω_1，在I-V特性曲线上，每当满足关系式(10-60)的电压值，就会出现电流的台阶 称为微波感应台阶．由于这一现象，首先被夏皮罗(Shapird)观测到的，因而又被称为夏皮罗台阶．

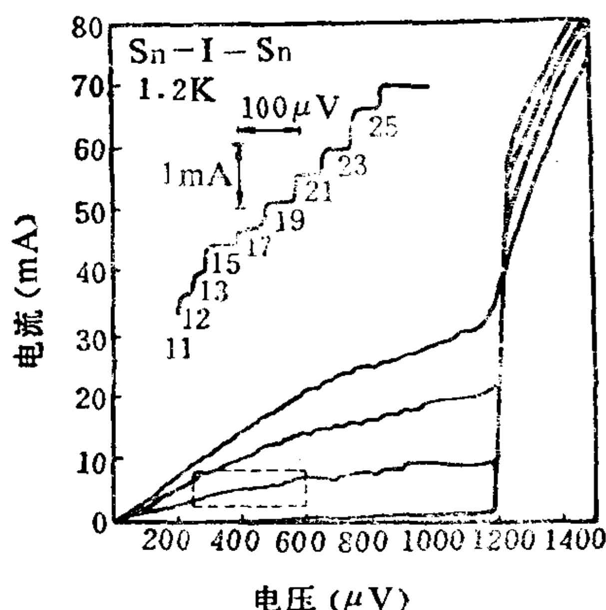


图 10-26 微波辐照下诱生的直流电流-电压关系中的台阶．

三、磁场对隧道结超导电流的相位调制作用．

前面我们得到了一组约瑟夫森方程：

$$\begin{cases} j = j_c \sin(\phi_2 - \phi_1) \\ \dfrac{\partial(\phi_2 - \phi_1)}{\partial t} = \dfrac{2qV}{\hbar} \end{cases}$$

在有磁场存在时，约瑟夫森方程应改写为：

$$\begin{cases} j = j_c \sin\left(\phi_2 - \phi_1 - \dfrac{2q}{\hbar}\displaystyle\int_1^2 \boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{l}\right) & (10\text{-}61) \\ \dfrac{\partial}{\partial t}\left(\phi_2 - \phi_1 - \dfrac{2q}{\hbar}\displaystyle\int_1^2 \boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{l}\right) = \dfrac{2qV}{\hbar} & (10\text{-}62) \end{cases}$$

其中$\boldsymbol{A}$为矢量势. 这个结论可以根据规范不变性的要求直接得到，读者可以参阅有关书籍.（例如，蔡建华等著《量子统计的格林函数理论》第 268 页）.

下面我们结合一个具体例子讨论一下磁场的影响. 设磁场方向与隧道结的结面平行. 选结面的法线方向为 z 轴，结面为 x-y 平面，设磁场方向为 x 轴，大小为B_0，则矢量势$\boldsymbol{A}$为

$$\boldsymbol{A} = B_0 y \boldsymbol{k} \tag{10-63}$$

其中$\boldsymbol{k}$为z轴单位矢量. 假定 $V=0$，把(10-63)式，代入约瑟夫森方程，有

$$\begin{aligned} j &= j_c \sin\left(\phi_2 - \phi_1 - \frac{2q}{\hbar}\int_1^2 B_0 y\, dz\right) \\ &= j_c \sin\left(\phi_2 - \phi_1 - \frac{2qB_0 d}{\hbar} y\right) \end{aligned} \tag{10-64}$$

其中 $d = t + 2\lambda$，t 为绝缘层(势垒区) 厚度，λ 为穿透深度，在 d 的范围内，磁场是不为零的. 我们知道，在没有外加磁场时结平面上各点的电流密度是相同的，结电流等于超导电流密度乘上结面积. 当有外加磁场时，磁场影响超导电流的相位，使结平面上各点电流密度不尽相同，结电流等于超导电流密度对结面积的积分. 如果遂道结的长度和宽度分别为L_x和L_y，则有

$$I=\int_{-\frac{L_x}{2}}^{+\frac{L_x}{2}}dx\int_{-\frac{L_y}{2}}^{+\frac{L_y}{2}}dy\,j_c\sin\left(\phi_0-\frac{2qB_0d}{\hbar}y\right)$$

$$=I_c\frac{\sin\frac{qdL_yB_0}{\hbar}}{\frac{qdL_yB_0}{\hbar}}\sin\phi_0$$

其中$I_c=j_cL_xL_y$. 引入§ 10-4 引入的磁通量子$\Phi_0=\frac{h}{2q}$,可以改写为

$$I=I_c\frac{\sin\frac{\pi\Phi_J}{\Phi_0}}{\frac{\pi\Phi_J}{\Phi_0}}\sin\phi_0$$

其中Φ_J为磁场B_0在结区dL_y面积产生的磁通量. $\Phi_J=B_0dL_y$. 选取$\sin\phi_0=\pm1$,I达到极值,即

$$I_{\max}^{(H)}=I_c\left|\frac{\sin\frac{\pi\Phi_J}{\Phi_0}}{\frac{\pi\Phi_J}{\Phi_0}}\right| \tag{10-65}$$

(10-65) 式表明，流过约瑟夫森隧道结的超导电流受结区磁通量Φ_J调制,每当磁通量Φ_J是磁通量子Φ_0的整倍数时，就没有超导电流流过结. 罗威尔首先观察到了这个现象. 图 10-27 则是兰根伯格(Langenberg)等对Sn-I-Sn隧道结在 1.2 K下进行测量的结果，实验与理论之间符合得很好. 这里的I-H曲线和光学中的夫朗和费衍射图样相似，因而把这种宏观量子现象称为超导量子衍射现象.

四、超导量子干涉器

超导量子干涉器是约瑟夫森效应的一个重要应用. 超导量子干涉器简称SQUID,它是英文 Superconducting quantum inter-

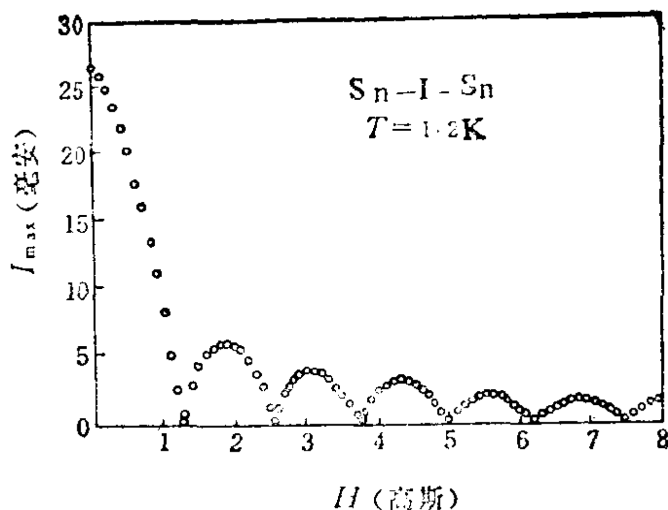


图 10-27 Sn-I-Sn结的极大超导电流作为磁场的函数.

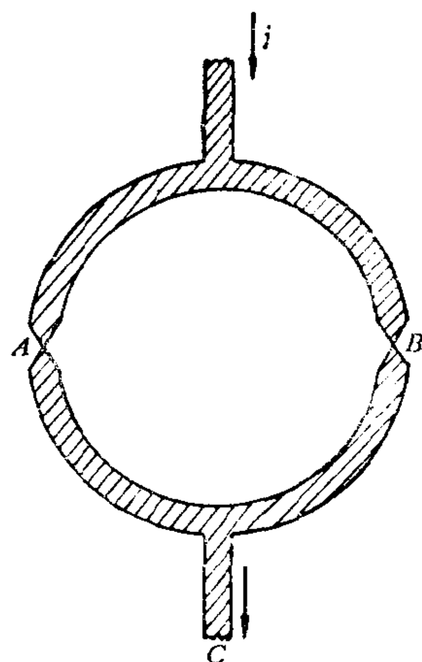


图 10-28 实现量子干涉效应的实验装置A、B为两个弱连接. 磁通穿过迴路的内部

ference device 的缩写. 超导量子干涉器是包含一个或两个弱连接的超导环，图 10-28 中示意的画出了包含有两个相同隧道结A和B的超导环. 当没有外加磁场时，结A两侧的位相差ϕ_a和结B两侧的位相差ϕ_b是相同的，总电流

$$j=j_c\sin\phi_a+j_c\sin\phi_b=2j_c\sin\phi$$

其中引用了$\phi_a=\phi_b=\phi$. 若外加垂直于环平面的磁场，穿过超导环的磁通量$\Phi=\oint \boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{l}$不为零. 由(10-33)式施加磁场沿环产生一位相差

$$\phi_{(H)}=\frac{2q}{\hbar}\oint \boldsymbol{A}\cdot d\boldsymbol{l}=\frac{2q}{\hbar}\Phi=2\pi\Phi/\Phi_0$$

其中Φ_0为磁通量子. 磁场产生这一位相差与结A、结B之间位相差应满足

$$\phi_b-\phi_a-2\pi\Phi/\Phi_0=2\pi n,\ (n\text{为整数})$$

或

$$\phi_b-\phi_a=2\pi(\Phi/\Phi_0+n)$$

设

$$\phi_b=\phi_0+\pi(\Phi/\Phi_0+n)$$

$$\phi_a=\phi_0-\pi(\Phi/\Phi_0+n)$$

则通过两个结的电流为

$$\begin{cases} j_a=j_c\sin\phi_a=j_c\sin(\phi_0+\pi\Phi/\Phi_0) \\ j_b=j_c\sin\phi_b=j_c\sin(\phi_0-\pi\Phi/\Phi_0) \end{cases}$$

总电流

$$j=j_a+j_b=2j_c\sin\phi_0\cos(\pi\Phi/\Phi_0)$$

可见电流随Φ变化，当Φ等于Φ_0的整倍数时，电流出现极大，图 10-29 中是一具体实验结果．这个图样与物理光学中的双缝干涉图样是很相似的．这实际上是超导电流j_a和超导电流j_b之间出现的宏观量子干涉效应．

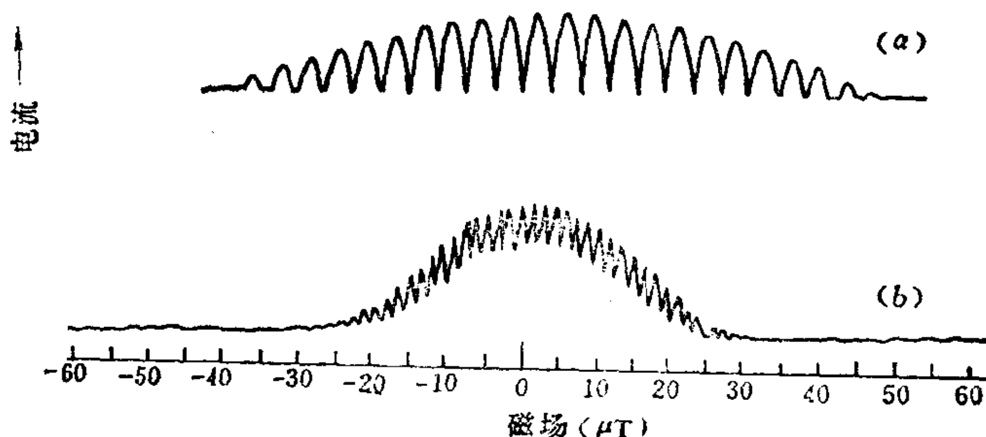


图 10-29　约瑟夫森电流与磁场关系的实验曲线，表现出图 10-27 中两个结的干涉和衍射效应．

利用超导的宏观量子干涉效应，SQUID 器件可以用于探测很小的磁场强度的变化．从上面的分析知道超导环中的磁通量只需改变二个磁通量子Φ_0电流变化一个周期，而磁通量子约为20×10^{-15}韦伯．因此外加磁场极微小的变化都可以从电流的变化观测到．

第十一章　固体中的元激发

§ 11-1　元　激　发

固体材料是由大量粒子(如电子、离子)所组成的，这些粒子之间存在着很强的相互作用，是一个复杂的多体系统，严格求解它们的运动状态是很困难的．有人把固体物理学研究的问题概况成两个方面，一个方面是与系统的基态有关的，(基态一般是指系统在 $T=0$ K 时的状态)如晶体的结构、结合能、磁有序结构等；另一个方面是与系统的激发态有关的．为了描述系统的具体物理行为，对激发态的了解更加重要．例如：固体的热学性质和弹性，取决于原子偏离平衡位置的小振动；金属、半导体的导电行为，取决于少量电子的激发等等．元激发的概念就是在研究固体物理中能量靠近基态的低激发态的过程中逐渐引入的．能量靠近基态的低激发态与其它激发态相比较，情况比较简单，这种低激发态往往可以看成是一些独立的基本激发单元的集合，这些基本激发单元称为元激发．有时也称为准粒子，它们具有确定的能量，有时还有确定的准动量．元激发概念的引入，可以使一个复杂的多体系统简化成接近于理想气体的准粒子系统．把在研究粒子物理过程中发展起来的场论方法，应用到固体物理的多体系统．

元激发大体上可以分为两类：一类为集体激发的准粒子；另一类为单粒子激发的准粒子．晶格振动的格波就是最典型的集体激发的例子，其准粒子称为声子．在第三章中已经指出，由于晶体中原子之间的相互作用，原子偏离平衡位置的运动是相互关联的．描述晶体中原子振动的简正坐标是一系列格波，格波表示的

是所有原子的一种集体运动，每个格波的能量取值是量子化的$\left(n_q+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_q$，$n_q$为正整数，$\hbar\omega_q$为能量激发的单元，体系的总能量可以写成$\sum_q\left(n_q+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_q$. 这就表明，在简谐近似下，不同格波之间是相互独立的，体系的激发态可以看成是一些独立基本激发单元的集合，激发单元就是声子. 把晶体原子的小振动系统，看成声子气体. 由于晶体中可以同时激发任意个相同的声子，这就意味着声子是玻色型的准粒子，声子气体遵循玻色统计，温度T时声子的平均数为

$$\bar{n}_q=\frac{1}{e^{\hbar\omega_q/k_BT}+1} \tag{11-1}$$

可以用声子的"语言"讨论与晶格振动有关的物理问题，如晶格比热、晶格热导等.

自旋波是另一个典型的集体激发的例子，其准粒子称为磁振子. 由于铁磁材料中原子之间的交换作用，使得$T=0$ K时的基态是原子磁矩的完全平行排列，基态附近的低激发态相应于少数自旋取向的反转. 由于原子之间的相互耦合，自旋的反转不会局限在个别原子上，而是在晶体内传播形成自旋波，自旋波表示的是自旋系统的集体激发，能量是量子化的$\left(n_q+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_q$，磁系统的总能量可以写成$\sum_q\left(n_q+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_q$，体系的激发态可以表示成一些独立基本激发单元的集合，这里的激发单元称为磁振子. 把这个磁系统的低激发态看成是准粒子——磁振子气体，磁振子也是玻色型的，磁振子气体遵循玻色统计.

我们从金属中的电子来了解单粒子的元激发. 最初，人们把

金属中的电子看成是在均匀分布的正电背景下，无相互作用的自由电子气，这就是金属的自由电子论．在 $T=0$ K 时的基态，电子填充费米球，费米球面以内的状态皆被电子占据，费米球以外的状态则是全空的．当有电子从费米球内的一个状态跃迁到球外的一个状态上去，就形成激发态．实际上金属中的电子并不是无相互作用的自由电子气，电子之间存在库仑相互作用，是一个复杂的多粒子系统．库仑作用使得电子排开邻近的电子，在每个电子周围形成一个正的屏蔽电荷云．有人把电子与屏蔽电荷云加在一起构成准电子，把计入库仑相互作用的电子气形式的看成是准电子气，库仑相互作用用屏蔽的正电荷云所代替．准电子数目与电子数一致，并且服从费米统计，电子之间库仑相互作用的后果是改变了电子的有效质量．系统的基态仍然是填充费米球，基态能量为

$$E_0=\sum_{k<k_F} E(\boldsymbol{k}) \tag{11-2}$$

$T\neq 0$ K 时的激发态，存在电子从费米球内跃迁到费米球之外，系统的总能量写成

$$E=\sum_{k\cdot\sigma} E(\boldsymbol{k})n_{k\sigma} \tag{11-3}$$

$n_{k,\sigma}$ 表示$(\boldsymbol{k},\sigma)$态上电子占据数（1 或是 0)．激发态与基态的能量差可以写成，

$$\begin{aligned}
E-E_0&=\sum_{k,\sigma} E_{(k)}n_{k,\sigma}-\sum_{k<k_F} E_{(k)}\\
&=\sum_{k>k_F} E_{(k)}n_{k,\sigma}-\sum_{k<k_F} E_{(k)}(1-n_{k,\sigma})\\
&=\sum_{k>k_F} \varepsilon_{(k)}n_{k\sigma}-\sum_{k<kF} |\varepsilon_{(k)}|(1-n_{k,\sigma})
\end{aligned} \tag{11-4}$$

这里 $\varepsilon_{(k)}=E_{(k)}-E_F$．我们把基态看成没有元激发的真空状态，并取为能量零点，则 $E-E_0$即为激发态的能量．我们把 $T\neq 0$ K 时，占据在 $k>k_F$ 状态的电子称为电子，$k<k_F$ 空的状态称为空

穴，(11-4)式意味着整个激发能可以写成所有电子能量与空穴能量之和，电子与空穴的能量被定义为 $E_{(k)}$ 与费米能 E_F 之差．在这里电子和空穴都是单粒子元激发，也称准粒子．金属中电子系统的激发态可以看成是电子、空穴准粒子的集合．

元激发的概念广泛应用在固体物理的各个领域，除了上述已经列举的例子以外，在本书前几章中讨论过的元激发还有：半导体中电子从价带通过能隙激发到导带，形成的电子-空穴对，也是一种费米型元激发；电子与空穴之间存在库仑相互作用，形成激子，激子是玻色型元激发；离子晶体长光学波与光波形成的耦合振动模，其元激发称为极化激元；根据超导的 BCS 理论，电子之间通过交换虚声子形成库柏对；库柏对就是超导电子，库柏对吸收能量变成两个独立的正常电子的过程也称为准粒子激发．

在低浓度下，元激发的集合可以看成无相互作用的理想气体，但在高浓度下，就必须考虑元激发之间的相互作用．例如，在低温下利用高强度激光的照射，可以在锗晶体中产生高浓度的激子，首先是两个激子形成双激子分子，在更高浓度时，激子转变为电子-空穴液滴．激子凝聚成电子空穴液滴时释放出凝聚能，凝聚后就不再以电子空穴对的形式存在，而是电子气和空穴气的等离子体状态．它们遵从费米统计，具有金属性质．电子空穴液滴是一种新的量子液体，它是由电子和空穴组成的等离子体，具有一系列特异的性质．高密度元激发体系的研究是目前固体物理研究中引人注目的领域．

§ 11-2 声　子

声子是描述晶格振动的准粒子，是一种典型的集体运动的元激发．我们在这里讨论声子，是为了以它为例，进一步介绍集体运动元激发的概念和描述方法．

$T=0$ K 时，晶格原子静止在平衡位置，系统处于基态，一种有

序的状态．在外界作用下，例如$T \neq 0$ K时的热扰动或是光的作用，使系统处于激发态，原子偏离平衡位置做小振动．在简谐近似下，通过一定的正交变换引入简正坐标，用这种坐标表示，系统的动能与势能分别化为一些平方项之和，哈密顿量可以写成

$$H=\sum_{i=1}^{3N}\frac{1}{2}(P_i^2+\omega_i^2 Q_i^2) \tag{11-5}$$

引入简正坐标的过程，实际上是把哈密顿量对角化的过程．根据经典力学，应用正则方程可以得到

$$\ddot{Q}_i+\omega_i^2 Q_i=0, i=1,2,\cdots 3N \tag{11-6}$$

表明各简正坐标描述独立的简谐振动，ω_i是振动的频率．根据量子力学，P_i和Q_i是一对正则共轭算符，$P_i=-i\hbar\frac{\partial}{\partial Q_i}$，可以得到一系列相互独立的量子力学谐振子方程：

$$\frac{1}{2}\left(-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial Q_i^2}+\omega_i^2 Q_i^2\right)\varphi_n(Q_i)=\varepsilon_n\varphi_n(Q_i) \tag{11-7}$$

其能量取值为$\varepsilon_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i$，简谐振动的能量量子就称为声子．对于晶体，由于存在有周期性，原子的小振动采取格波的形式，格波的振幅与简正坐标相对应．声子不仅有确定的能量，还有确定的准动量$\hbar\boldsymbol{q}$．格波通常分为若干支(声学支、光学支)，因而标明晶体中的声子时，需要指明它所属j支和它的波数$\boldsymbol{q}$．

引入声子以后，可以用声子数来描述简正振动运动的量子态，如果晶格振动处于能量为$\left(n_j(\boldsymbol{q})+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})$的状态，我们就称有$n_j(\boldsymbol{q})$个第$j$支格波、波矢为$\boldsymbol{q}$的声子；引入声子以后，还可以用声子数的变化，来描述简正振动量子态之间的跃迁，当电子（或光子）与晶格振动相互作用，电子从晶格获得$\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})$的能量，称为吸收一个声子，表明晶格振动从量子态$n_j(\boldsymbol{q})$跃迁至$n_j(\boldsymbol{q})-1$．

相反，若电子给晶格 $\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})$ 能量，称为发射一个声子，表明晶格振动从量子态 $n_j(\boldsymbol{q})$ 跃迁至 $n_j(\boldsymbol{q})+1$.

在量子力学中通常用粒子数表象来表征集体运动的元激发．引入一组新的算符：

$$\begin{cases} a_j(\boldsymbol{q})=\left[\dfrac{\omega_j(\boldsymbol{q})}{2\hbar}\right]^{1/2}Q_j(\boldsymbol{q})+i[2\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})]^{-\frac{1}{2}}P_j(\boldsymbol{q}) & (11\text{-}8)\\ a_j^+(\boldsymbol{q})=\left[\dfrac{\omega_j(\boldsymbol{q})}{2\hbar}\right]^{1/2}Q_j(\boldsymbol{q})-i[2\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})]^{-\frac{1}{2}}P_j(\boldsymbol{q}) & (11\text{-}9)\end{cases}$$

可以证明*

$$a_j^+(\boldsymbol{q})\varphi_n[Q_j(\boldsymbol{q})]=\sqrt{n_j(\boldsymbol{q})+1}\;\varphi_{n+1}[Q_j(\boldsymbol{q})] \quad (11\text{-}10)$$

$\varphi_n[Q_j(\boldsymbol{q})]$、$\varphi_{n+1}[Q_j(\boldsymbol{q})]$ 表示 n 个声子和 $(n+1)$ 个声子本征态波函数，所以 $a_j^+(\boldsymbol{q})$ 的作用是使得声子数增加 1，称 $a_j^+(\boldsymbol{q})$ 为声子的产生算符．同样可以证明*

$$a_j(\boldsymbol{q})\varphi_n[Q_j(\boldsymbol{q})]=\sqrt{n_j(\boldsymbol{q})}\;\varphi_{n-1}[Q_j(\boldsymbol{q})] \quad (11\text{-}11)$$

---

* 根据谐振子波函数的递推关系式：

$$\begin{cases} Q\varphi_n(Q)=\sqrt{\dfrac{\hbar}{\omega}}\left[\sqrt{\dfrac{n}{2}}\varphi_{n-1}(Q)+\sqrt{\dfrac{n+1}{2}}\varphi_{n+1}(Q)\right]\\ \dfrac{\partial}{\partial Q}\varphi_n(Q)=\sqrt{\dfrac{\omega}{\hbar}}\left[\sqrt{\dfrac{n}{2}}\varphi_{n-1}(Q)-\sqrt{\dfrac{n+1}{2}}\varphi_{n+1}(Q)\right]\end{cases}$$

对于产生算符有：

$$\begin{aligned} a^+\varphi_n(Q)&=\left[\sqrt{\frac{\omega}{2\hbar}}Q-\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}}\frac{\partial}{\partial Q}\right]\varphi_n(Q)\\ &=\sqrt{\frac{1}{2}}\left[\sqrt{\frac{n}{2}}\varphi_{n-1}(Q)+\sqrt{\frac{n+1}{2}}\varphi_{n+1}(Q)\right]\\ &\quad-\sqrt{\frac{1}{2}}\left[\sqrt{\frac{n}{2}}\varphi_{n-1}(Q)-\sqrt{\frac{n+1}{2}}\varphi_{n+1}(Q)\right]\\ &=\sqrt{n+1}\,\varphi_{n+1}(Q)\end{aligned}$$

对于湮灭算符：

$$a\varphi_n(Q)=\left[\sqrt{\frac{\omega}{2\hbar}}Q+\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}}\frac{\partial}{\partial Q}\right]\varphi_n(Q)=\sqrt{n}\,\varphi_{n-1}(Q)$$

称 $a_j(\boldsymbol{q})$为声子的湮灭算符，而且有

$$\begin{aligned}
&a_j^+(\boldsymbol{q})a_j(\boldsymbol{q})\varphi_n[Q_j(\boldsymbol{q})]\\
&=a_j^+(\boldsymbol{q})\sqrt{n_j(\boldsymbol{q})}\varphi_{n-1}[Q_j(\boldsymbol{q})]\\
&=\sqrt{n_j(\boldsymbol{q})}a^+(\boldsymbol{q})\varphi_{n-1}[Q_j(\boldsymbol{q})]\\
&=\sqrt{n_j(\boldsymbol{q})}\cdot\sqrt{n_j(\boldsymbol{q})}\varphi_n[Q_j(\boldsymbol{q})]\\
&=n_j(\boldsymbol{q})\varphi_n[Q_j(\boldsymbol{q})]
\end{aligned}\tag{11-12}$$

可见 $\varphi_n[Q_j(\boldsymbol{q})]$ 亦是算符 $a_j^+(\boldsymbol{q})a_j(\boldsymbol{q})$ 的本征态，本征值为 $n_j(\boldsymbol{q})$，因而称 $a_j^+(\boldsymbol{q})a_j(\boldsymbol{q})$ 为声子数算符. 根据 (11-10) 和 (11-11)式，很容易证明：

$$a_j(\boldsymbol{q})a_j^+(\boldsymbol{q})-a_j^+(\boldsymbol{q})a_j(\boldsymbol{q})=1. \tag{11-13}$$

这是声子产生算符、湮灭算符之间的对易关系. 对易关系的表达式为

$$[a_j(\boldsymbol{q}),\ a_{j'}^+(\boldsymbol{q}')]=\delta_{jj'}\delta_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}'} \tag{11-14}$$

$$[a_j(\boldsymbol{q}),\ a_{j'}(\boldsymbol{q}')]=[a_j^+(\boldsymbol{q}),\ a_{j'}^+(\boldsymbol{q}')]=0 \tag{11-15}$$

公式(11-8)和(11-9)，也可以写成

$$Q_j(\boldsymbol{q})=\left(\frac{\hbar}{2\omega_j(\boldsymbol{q})}\right)^{1/2}[a_j(\boldsymbol{q})+a_j^+(\boldsymbol{q})] \tag{11-16}$$

$$P_j(\boldsymbol{q})=-i\left(\frac{\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})}{2}\right)^{1/2}[a_j(\boldsymbol{q})-a_j^+(\boldsymbol{q})] \tag{11-17}$$

代入哈密顿量

$$\begin{aligned}
H&=\frac{1}{2}\sum_{j\boldsymbol{q}}[P_j^2(\boldsymbol{q})+\omega_j^2(\boldsymbol{q})Q_j^2(\boldsymbol{q})]\\
&=\frac{1}{2}\sum_{j\boldsymbol{q}}\Big\{-\frac{1}{2}\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})[a_j(\boldsymbol{q})-a_j^+(\boldsymbol{q})]^2\\
&\qquad+\frac{1}{2}\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})[a_j(\boldsymbol{q})+a_j^+(\boldsymbol{q})]^2\Big\}\\
&=\frac{1}{2}\sum_{j\boldsymbol{q}}\frac{1}{2}\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})[2a_j(\boldsymbol{q})a_j^+(\boldsymbol{q})+2a_j^+(\boldsymbol{q})a_j(\boldsymbol{q})]
\end{aligned}$$

根据对易关系有：

$$H=\sum_{jq}\frac{1}{2}\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})[a_j^+(\boldsymbol{q})a_j(\boldsymbol{q})+1+a_j^+(\boldsymbol{q})a_j(\boldsymbol{q})]$$

$$=\sum_{jq}\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})\left[a_j^+(\boldsymbol{q})a_j(\boldsymbol{q})+\frac{1}{2}\right] \tag{11-18}$$

这就是用声子数算符表示的系统的哈密顿量．总的能量本征值为

$$E=\sum_{jq}\left[n_j(\boldsymbol{q})+\frac{1}{2}\right]\hbar\omega_j(\boldsymbol{q}) \tag{11-19}$$

(11-19)式表明，晶格振动的激发状态，可以用 3 N个格波声子数的一种组态$\{n_j(\boldsymbol{q})\}$表示．基态时声子数为零，记做$|0>$；有$n_j(\boldsymbol{q})$个声子的状态，记做$|n_j(\boldsymbol{q})>$．(11-10)、(11-11)和(11-12)式可以表示成

$$\begin{cases}a_j^+(\boldsymbol{q})|n_j(\boldsymbol{q})>=\sqrt{n_j(\boldsymbol{q})+1}\,|n_j(\boldsymbol{q})+1> & (11\text{-}20)\\ a_j(\boldsymbol{q})|n_j(\boldsymbol{q})>=\sqrt{n_j(\boldsymbol{q})}\,|n_j(\boldsymbol{q})-1> & (11\text{-}21)\\ a_j^+(\boldsymbol{q})a_j(\boldsymbol{q})|n_j(\boldsymbol{q})>=n_j(\boldsymbol{q})|n_j(\boldsymbol{q})> & (11\text{-}22)\end{cases}$$

晶格振动系统的激发态包含有各种声子，用一组 $n_j(\boldsymbol{q})$的取值表示，记做$|\{n_j(\boldsymbol{q})\}>$．

根据正则系踪的统计理论，系统处于各 E_n 状态的相对几率为

$$\rho_n=e^{-\beta E_n}/Z$$

Z 为配分函数　$\beta=\frac{1}{k_BT}$，k_B 为玻耳兹曼常数

$$Z=\sum_n e^{-\beta E_n}$$

对于晶格振动系统，系统的状态对应声子数的一种组态，因而有

$$Z=\sum_{\{n_j(q)\}}e^{-\beta\sum_{jq}\left[n_j(\boldsymbol{q})+\frac{1}{2}\right]\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})} \tag{11-23}$$

对所有可能的声子数组态求和．因而有：

$$Z=\prod_{jq}\left\{\sum_{n(q)=0}^{\infty} e^{-\beta[n_j(q)+\frac{1}{2}]\hbar\omega_j(q)}\right\}$$

$$=\prod_{jq} e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j(q)}\left\{\sum_{n_j(q)=0}^{\infty} e^{-\beta n_j(q)\hbar\omega_j(q)}\right\} \tag{11-24}$$

这个求和式是一个几何级数，于是有

$$\sum_{n_j(q)=0}^{\infty} e^{\beta n_j(q)\hbar\omega_j(q)}=\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega_j(q)}} \tag{11-25}$$

因而

$$Z=\prod_{jq} e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_j(q)}\cdot\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega_j(q)}} \tag{11-26}$$

知道了系统的配分函数 Z，即可计算各热力学函数，例如系统的平均能量

$$\overline{E}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z=\sum_{jq}\left[\frac{\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})}{e^{\beta\hbar\omega_j(q)}-1}+\frac{1}{2}\hbar\omega_j(\boldsymbol{q})\right]$$

$$=\sum_{jq}\left[\overline{n}_j\cdot(\boldsymbol{q})+\frac{1}{2}\right]\hbar\omega_j(\boldsymbol{q}) \tag{11-27}$$

有

$$\overline{n}_j(\boldsymbol{q})=\frac{1}{e^{\hbar\omega_j/k_BT}-1}$$

$\overline{n}_j(\boldsymbol{q})$称为平均声子数，可以看出声子遵从的是玻色统计规律．

在简谐近似下，声子是理想的玻色气体，声子间没有相互作用．而非简谐作用可以引入声子间的相互碰撞，正是这种非简谐作用保证声子气体能够达到热平衡状态．

我们也可以用声子按其量子态的某种非平衡分布来描述固体的某种非平衡状态．

§ 11-3　准电子和等离激元

这一节讨论金属中电子-电子相互作用系统元激发的物理图象. 描述晶体中电子运动状态的能带理论是单电子近似的理论，系统的哈密顿量近似写成各个电子单粒子哈密顿量之和，其中虽然也包含了一部份电子间的库仑作用(其它电子的平均库仑作用)但失去了某些电子间相互关联的重要信息. 在讨论相互作用电子气体的元激发特征时，能带效应并不重要，往往把正电荷离子看成是均匀分布的正电背景，电子气体的哈密顿量写为：

$$H=\sum_i \frac{p_i^2}{2m}+\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|r_i-r_j|}+H^+ \tag{11-28}$$

其中第二项为电子之间的库仑相互作用，H^+为正电背景的作用.

整个系统在宏观尺度上保持着电中性，然而在微观尺度上往往存在有电子密度的起伏. 由于电子之间的库仑相互作用是长程作用，电子密度的起伏将会引起整个电子系统的集体运动. 最简单的特例是，电子气体做为整体相对于正离子背景的运动，当相对位移为 x 时，产生电场

$$\mathscr{E}=nex/\varepsilon_0 \tag{11-29}$$

n 为单位体积中电子数，作用在每个电子上的恢复力为 $-e\mathscr{E}$，电子气的运动方程

$$nm\frac{d^2x}{dt^2}=-ne\mathscr{E}=-\frac{n^2e^2x}{\varepsilon_0}$$

或写成

$$\frac{d^2x}{dt^2}+\omega_p{}^2x=0. \tag{11-30}$$

$$\omega_p=\left(\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}\right)^{1/2}$$

(11-30)式是频率为 ω_p的简谐振动的运动方程，这种电子气相对

正电背景的振荡，称为等离子体振荡，振荡的能量取值是量子化的，元激发称为等离激元.（11-30)式表示的仅是波数 $\boldsymbol{q}\to 0$ 情况下的等离子振荡. 对于一般情况，人们常用电子密度的傅里叶分量作为集体坐标来描述. 由于电子密度

$$\rho(\boldsymbol{r})=\sum_i \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)=\sum_q\sum_i e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)}$$

$$=\sum_q \rho_q e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{11-31}$$

因此电子密度的傅里叶分量为

$$\rho_q=\sum_i e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_i} \tag{11-32}$$

而且有

$$\rho_0=n \tag{11-33}$$

n 为单位体积中电子数。(11-32)式两边对时间微商，有

$$\dot{\rho}_q=-i\sum_i(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{v}_i)e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_i} \tag{11-34}$$

其中 $\boldsymbol{v}_i=\frac{d\boldsymbol{r}_i}{dt}$ 是第 i 个电子的速度. 进一步对时间微商有：

$$\ddot{\rho}_q=-\sum_i\left\{(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{v}_i)^2+i(\boldsymbol{q}\cdot\dot{\boldsymbol{v}}_i)\right\}e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_i} \tag{11-35}$$

根据哈密顿量(11-28)式和经典力学方程，有

$$\dot{\boldsymbol{v}}_i=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0 m}\nabla_i\sum_{j\neq i}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}$$

$$=-\frac{ie^2}{m\varepsilon_0}\sum_{j\neq i}\sum_{q'}{}'\frac{\boldsymbol{q}'}{q'^2}e^{i\boldsymbol{q}'\cdot(\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_i)} \tag{11-36}$$

其中利用了傅里叶展开式

$$\begin{cases} \dfrac{e^2}{r} = \sum_q v_q e^{iq\cdot r} & (11\text{-}37) \\ v_q = \dfrac{4\pi e^2}{q^2} & (11\text{-}38) \end{cases}$$

把(11-36)式代入(11-35)，经化简有

$$\ddot{\rho}_q = -\sum_i (\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{v}_i)^2 e^{-iq\cdot r_i} - \left(\frac{e^2}{m\varepsilon_0}\right)\sum_q \frac{\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{q}'}{q'^2}\rho_q\rho_{q-q'} \quad (11\text{-}39)$$

可以证明 $\boldsymbol{q}'\neq\boldsymbol{q}$ 各项的作用是比较小的，通常只保留 $\boldsymbol{q}'=\boldsymbol{q}$ 项，(称这种近似为无规相近似)则有

$$\ddot{\rho}_q = -\sum_i (\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{v}_i)^2 e^{-iq\cdot r_i} - \left(\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}\right)\rho_q \quad (11\text{-}40)$$

或写成

$$\ddot{\rho}_q + \omega_p{}^2\rho_q = -\sum (\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{v}_i)^2 e^{-iq\cdot r_i} \quad (11\text{-}41)$$

当 $\boldsymbol{q}\to 0$，$(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_i)^2$项可以略去，得到

$$\ddot{\rho}_q + \omega_p{}^2\rho_q = 0 \quad (11\text{-}42)$$

$\omega_p = \left(\dfrac{ne^2}{m\varepsilon_0}\right)^{1/2}$是长波限的等离子振荡频率.等离子振荡的色散关系，可以由(11-41)式得出，可以证明在长波限附近有

$$\omega_q^2 = \omega_p^2 + \frac{3}{5}v_F{}^2 q^2$$

或者写成

$$\omega_q = \omega_p + \frac{3\,v_F{}^2}{10\,\omega_p}q^2 \quad (11\text{-}43)$$

其中 $v_F = \dfrac{\hbar k_F}{m}$为费米速度．上面介绍的是电子集体振荡的经典理论，其量子理论的处理方法类似于晶格振动，通过适当的正交变换引入简正坐标，各简正坐标描述独立的简谐振动，在这里粒子密

度波的振幅与简正坐标相对应．简正振动的能量是量子化的，其能量量子称为等离激元．等离激元是集体激发的准粒子，与声子一样也是玻色型元激发．

实际金属中 $n\sim10^{23}\mathrm{cm}^{-3}$，因此 $\omega_p\sim10^{16}\mathrm{Hz}$，$\hbar\omega_p\sim10\mathrm{eV}$．这表明等离子振荡是大量粒子的集体的相互关联的运动．三维情况下，等离激元的能量（$\sim10\ \mathrm{eV}$）远大于常温下的平均热运动能（$k_BT\sim\frac{1}{40}\mathrm{eV}$），因而是不能被热激发的，也就是说它们被"冻结"在基态．只有当高速电子穿过金属薄膜，或是当电子或光子在薄膜表面反射时，才能观察到等离激元的激发．但是对于二维电子气，可以求得其色散关系为

$$\omega(\boldsymbol{q})=\frac{ne^2}{2\,m\varepsilon_0}q^{1/2}+O(q^{3/2}) \tag{11-44}$$

当 $\boldsymbol{q}\to0$ 时 $\hbar w(\boldsymbol{q})\to0$，因而较容易被激发，在实验上可以直接观察二维电子气的等离子振荡．

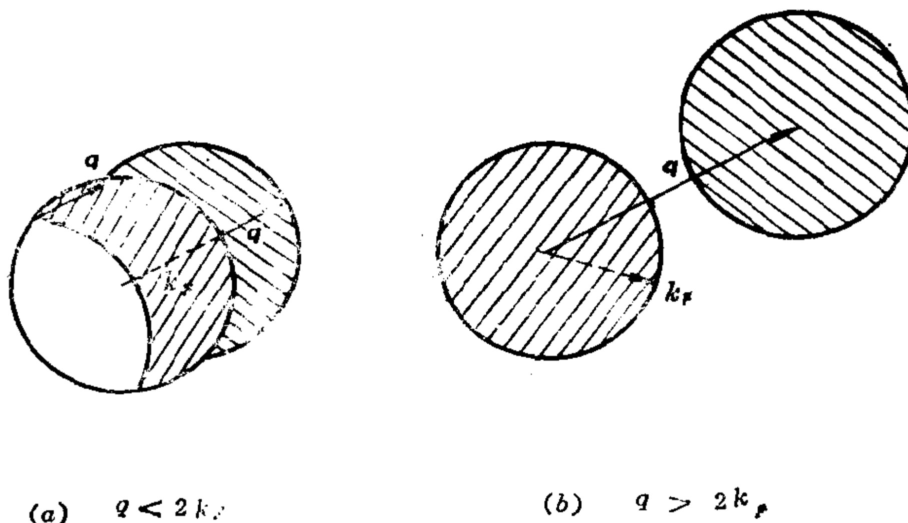
相互作用的电子气，除了有等离子振荡集体激发以外，还存在电子的个别激发．电子气的基态（或者称为没有元激发的真空状态）是电子填充费米球，个别激发是把费米球内 $\boldsymbol{k}$ 状态上的电子激发到球外 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}$ 状态上去，从而产生了一个 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}$ 电子和一个 $\boldsymbol{k}$ 空穴．这种个别激发的能量记作

$$\begin{aligned}\hbar\omega_{kq}&=\frac{\hbar^2(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})^2}{2\,m}-\frac{\hbar^2k^2}{2\,m}\\&=\frac{\hbar^2}{2\,m}(q^2+2\,\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{q})\end{aligned} \tag{11-45}$$

当 $q<2\,k_F$ 时，由于泡利原理的限制，并非所有费米球内的电子都可激发到球外，如图 11-1 *a* 所示意，激发能的界限为

$$\hbar\omega_{kq}^{\max}=\frac{\hbar^2}{2\,m}(q^2+2\,k_Fq) \tag{11-46}$$

$$\hbar\omega_{kq}^{\min}=0 \tag{11-47}$$



(a) $q<2k_F$　　　　(b) $q>2k_F$

图 11-1 单电子激发

当 $q>2k_F$时，费米球内所有电子均可能被激发，如图 11-1b 所示，对应 $\hbar\omega_{k,q}$的界限为：

$$
\begin{cases}
\hbar\omega_{k,q}^{\min}=\dfrac{\hbar^2}{2m}(q^2+2k_Fq) & (11\text{-}48)\\[2ex]
\hbar\omega_{k,q}^{\min}=\dfrac{\hbar^2}{2m}(q^2-2k_Fq) & (11\text{-}49)
\end{cases}
$$

在图 11-2 中画出了电子-空穴对个别激发的区域和等离子集体振荡的色散关系，二者相交于 q_c，在 $q<q_c$的区域，等离激元的能量大于电子-空穴对个别激发的能量$\hbar\omega_{k,q}^{\max}$，集体激发不能被个别电子-空穴对激发，也不能衰变成为个别电子-空穴对. 但是当$q>q_c$时，由于 $\hbar\omega_{k,q}^{\max}>\hbar\omega_q$ 将出现振荡的衰减，在 $q>q_c$时等离子集体振荡是不稳定的，因此，仅在波数为 $0<q<q_c$范围才有集体激发(等离激元)存在.

电子之间的相互作用的另一个表现为电子气中的库仑势会受到屏蔽. 设有一个点电荷 Q 放在原点，围绕将有电势变化 $\phi(r)$，静电势的存在使电子气体分布不均匀，因为整个系统的化学势应是统一的，于是在势能 $\phi(r)$处的电子浓度变为：

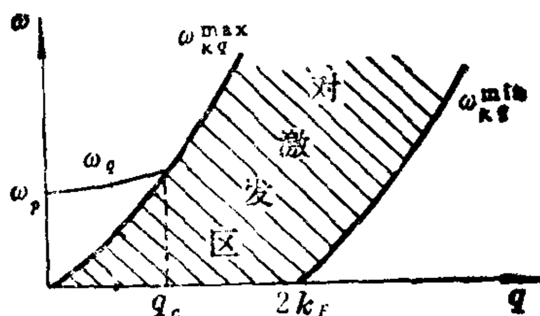


图 11-2　对激发区和等离子集体振荡的色散关系

$$n=\int dE\,N(E)f(E-e\phi) \tag{11-50}$$

$N(E)$是能态密度，$f(E)$是费米分布函数．电子浓度的改变是

$$\Delta n=\int dE\,N(E)[f(E-e\phi)-f(E)] \tag{11-51}$$

当 $e\phi$ 很小，$k_BT\ll E_F$，(11-51)给出

$$\Delta n\cong N(E_F)e\phi. \tag{11-52}$$

所以，静电势 $\phi(r)$满足的泊松方程是

$$\nabla^2\phi=-\frac{Q}{\varepsilon_0}\delta(\boldsymbol{r})+\frac{e^2}{\varepsilon_0}N(E_F)\phi \tag{11-53}$$

设

$$\phi(\boldsymbol{r})=\sum_k\phi_k e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{11-54}$$

代入得

$$\phi_k=\frac{Q}{\varepsilon_0(k^2+\lambda^2)} \tag{11-55}$$

其中

$$\lambda^2=\frac{e^2N(E_F)}{\varepsilon_0} \tag{11-56}$$

则

$$
\begin{aligned}
\phi(r) &= \sum_k \frac{Qe^{ik\cdot r}}{\varepsilon_0(k^2+\lambda^2)} \\
&= \frac{1}{(2\pi)^3}\cdot\frac{Q}{\varepsilon_0}\int_0^\infty \frac{2\pi k^2}{k^2+\lambda^2}dk\int_{-1}^{1} e^{ikr\cos\theta} \\
&\qquad \cdot d(\cos\theta) \\
&= \frac{1}{2\pi^2}\cdot\frac{Q}{\varepsilon_0 r}\int_0^\infty \frac{k\sin(kr)}{k^2+\lambda^2}dk \\
&= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Q}{r}e^{-\lambda r} \qquad (11\text{-}57)
\end{aligned}
$$

式中$Q/4\pi\varepsilon_0 r$代表没有屏蔽作用时的电荷Q产生的库仑势，而$\frac{Q}{4\pi\varepsilon_0 r}e^{-\lambda r}$是代表有屏蔽作用的库仑势、$\lambda$与$q_c$同量级，$q_c$是等离激元波数的上限．在玻姆-派因斯(Bohm-Pines)的早期理论中，认为库仑势傅里叶展开的长波部份($0<q<q_c$)表示为等离子集体振荡用于产生等离激元，在库仑势中剩下的短波成份($q>q_c$)为短程的屏蔽效应．这样就使得在每个电子周围附加了一个半径约为(q_c^{-1})的正电屏蔽壳层．也就是说，由于库仑相互作用的关联效应，电子将排开邻近的电子，形成随电子运动的正的屏蔽电荷云．这时粒子的运动已经和多电子系统分不开了只能认为是多体系统中的准粒子，称其为准电子．如在(11-1)中所指出的，准电子是费米子，遵从费米统计因此，我们应当把等离激元和准电子理解为相互作用电子系统集体效应的两个方面．

第十二章　晶体中的缺陷和扩散

在晶格几何一章中，已介绍了所谓理想晶体的结构，其中全部原子都设想是严格地处在规则的格点上．实际的晶体中总是存在着各种各样的缺陷，偏离了理想晶格的情况．最明显的是多晶的固体材料，它是由许多方位以至性质(包括组分、结构等)不同的小晶粒组合而成．最近几十年来，固体科学技术的发展，逐步地、愈来愈深入地揭示出，在一个晶体内部存在着各种各样的缺陷，它们对于晶体的各种性质产生十分重要的作用．特别是，一般晶体中都存在着微观的缺陷，它们可以决定性地影响晶体的基本性质。这一章将扼要地介绍位错、空位、间隙原子等几种最基本的微观缺陷．对多晶体只做一些很简略的说明．

在液态中，原子或分子可以比较自由地移动．在晶体中，原子虽然相对地比较稳定，基本上处于各格点附近，但是，特别在较高的温度，它们也可以通过所谓"扩散"的方式在晶体中移动．在固态中，结构或成份等物理和化学变化往往都是通过扩散进行的．因此，扩散现象有很重要的实际意义．下面将看到，扩散的过程与晶体的微观缺陷有十分密切的联系．因此，在这一章内，我们也将讲述扩散的宏观规律及其微观的机理．

§ 12-1　多晶体和晶粒间界

实际用的固体材料绝大部分是多晶体，而不是按单一定向的晶格排列的单晶体．这首先是由于在一般制备材料的过程中(例如，在由高温熔融状态凝固以获得固态金属的过程中)，晶体是环绕着许许多多不同的核心生成，很自然地形成由许多晶粒组成的

多晶体．晶粒的大小，可以小到微米以下的尺度，也可以大到眼睛能够清晰看到的程度．晶粒的粗细、形状、方位的分布都可以对多晶体的性质有重要的影响．单晶体是各向异性的，但是由于多晶体中晶粒有各种取向，因此多晶体的宏观性质往往表现为各向同性的．

晶粒之间的交界地区（面）称为晶粒间界．晶粒间界可以看作是一种晶体缺陷．过去有相当长一段时期把晶粒间界想像成为具有相当厚度的无定形层．但是现在知道，一般的晶粒间界只有极少几层原子排列是比较错乱的，它的两旁还有若干层原子是按照晶格排列的，只不过是有较大的畸变而已．

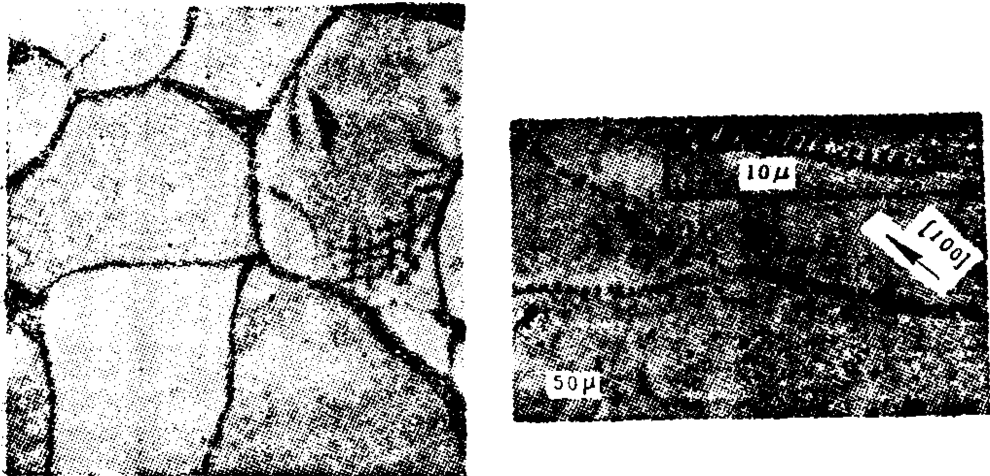
晶粒间界和一般物体的界面一样具有一定的自由能．一般的多晶体，在较高的温度，晶粒大小都会发生变化，大的晶粒逐步侵蚀小的晶粒，具体表现为间界的运动．在这个过程中，由于间界有自由能，间界就像平常的液面一样存在一定的张力作用．在固态的相变过程中，间界也往往起重要的作用，新产生的固相，在许多情况下是在晶粒间界处形成晶核而开始生长的．

原子可以比较容易地沿着晶粒间界扩散．所以外来的原子可以渗入并分布在晶粒间界处．内部的杂质原子或夹杂物也往往容易集中在晶粒间界处．这些都可以使晶粒间界具有复杂的性质，并产生各种影响．

§ 12-2 位　　错

晶粒间界是晶粒间的一些界面，所以是一种二维的缺陷，位错则是晶体内部的一种一维的缺陷．我们知道，早已发展了金相显微观察的方法可以观察晶粒间界：只要把金属表面适当抛光，并经过一定的化学腐蚀液的腐蚀后，就可以在金相显微镜下看到如图12-1(a)的晶粒组织的示意图，被腐蚀成沟的间界清楚地显示出来．位错的观察比较困难，但是，发现在有些情况下，也可以用类

似的金相显微术看到位错，如图 12-1(*b*)所示. 所看到的是具有一定形状的小腐蚀坑，它们代表了位错线在表面的露头处；通过逐次地一层一层，重复进行观察，可以追踪这种位错坑的延续，从而能表明所显示的是一种线型的缺陷.



(*a*)晶粒间界　　(*b*)位错腐蚀坑

图 12-1 (*a*) 晶粒间界，(*b*) 位错腐蚀坑

位错原来是在试图说明金属的范性形变中做为理论假说在三十年代提出来的，1950 年以后，被实验所证实，并证明它的行为是决定金属力学性质的一个基本因素. 同时也愈来愈多地发现，位错对固体中许多其它方面的性质都起着十分重要的作用. 到现在，位错的研究已涉及十分广泛的领域. 这里只对位错作一些初步介绍.

(1) 刃位错

刃位错是最简单的一种基本类型的位错，也是在研究金属的范性中最早提出来的一种位错.

我们知道，金属受到的应力超过弹性限度时就会发生范性形变. 金属可以经受很大的范性形变，以及范性形变可以使金属强化等特点，是金属作为结构、机械材料而在技术上被广泛应用的重要依据. 但是，在近代晶体的原子理论发展以后，开始时不仅没有

对发生范性的机构提出说明，反而发现了理论上的严重矛盾．其后正是在解决这个矛盾中产生了关于位错的假说．下面简要地说明，这个矛盾和它的解决有助于了解位错的结构以及它和范性的联系．

一般当应力超过弹性限度而使金属发生范性形变时，可以在表面上观察到所谓滑移带的条纹．如图 12-2 的多晶金相图(a)和一个单晶样品的示意图(b)．从单晶的情况容易看到，滑移带的出现实际上反映了沿着一定的晶面两边的晶体发生了相对“滑移”．实际上发现，一般纯净的晶体，当滑移面上的切应力达到约 1—10 公斤/厘米^{2}时，就可以发生滑移．

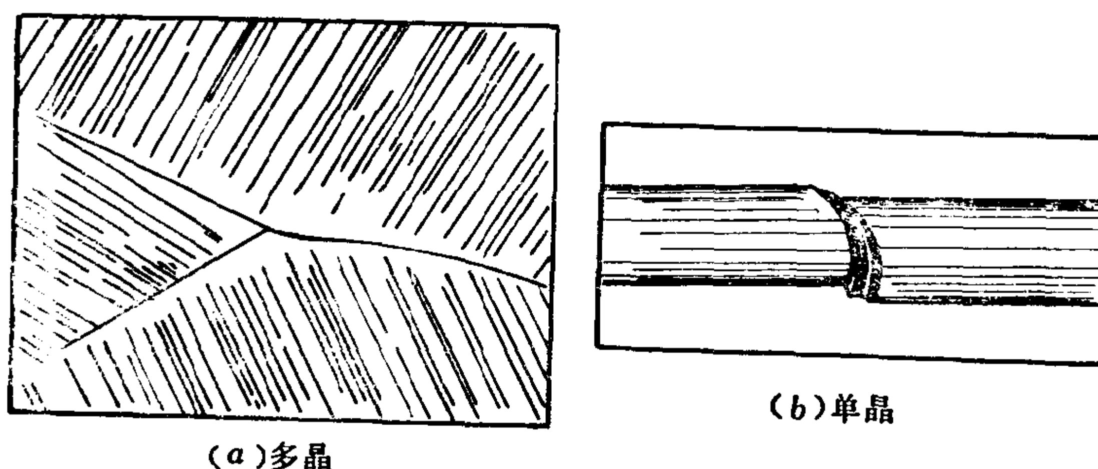

(a)多晶　(b)单晶

图 12-2　滑移带

当时为从理论上说明滑移，遇到了下述的严重困难．图 12-3 表示两层相对滑移的原子，x 和 d 分别表示相对移动的距离和两层原子的间距．从理论上可以粗略估计，只有当 x 达到与原子间距可以比拟或为原子间距的一定的分数时，才会发生不稳定的情况，致使两层原子发生滑移，也就是说要发生滑移

$$x \approx \eta d$$

η 为一分数．如果很粗略地仍旧用胡克定律估计所必需的切应

力，则有

$$切应力 \approx G\frac{x}{d}$$

$$\approx \eta G$$

其中 G 为切变模量，对一般金属，G 的数量级是 10^5 公斤/厘米^2. 粗略地估计，η 的数量级为 1，这样从理论上估计的切应力就比实际发生滑移的切应力大了 4—5 个数量级。更精细的理论计算表明，η 应当是几十分之一，但 ηG 和实际的应力值仍相差 3—4 个数量级.

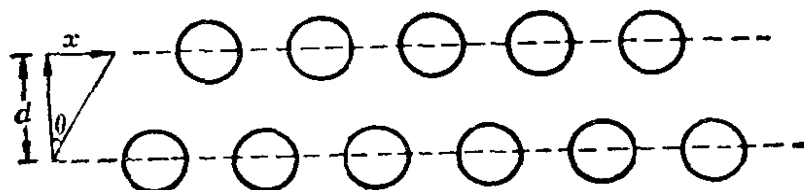


图 12-3　理想晶体滑移

为了解决这个严重矛盾，有人提出了对于滑移机构的一个新的假说，最主要的思想是认为滑移不是在整个晶面上同时发生的，而是先在局部区域发生，然后滑移区域不断扩大以致遍及整个晶面. 图 12-4 示意地表示出晶面上局部发生了滑移的情况，其中 $A'B'EF$ 表示已发生了滑移的区域. 图 12-5 的三个图分别示意地表示：(*a*) 未滑移前；(*b*) 局部滑移(如图 12-4)；(*c*) 滑移已扩展到整个晶面的原子排列情况. 我们注意，图 12-4 中滑移面的上部、$EFGH$ 面左边的部分已滑移了一步，而它的右方尚没有动，所以在 $EFGH$ 处多挤进了一层原子. 在图 12-5(*b*)的原子平面图上，这一点可以看得很清楚，在 HE 处多出一行原子. 尽管如此，我们看到，四周的原子基本上仍保持了晶格排列，只有在 E 处[图 12-5(*b*)画有符号⊥处]的附近，由于上下两层原子数不同，

局部地完全丧失了晶格排列，从三维的图 12-4 看，这种局部的晶格缺陷集中在滑移区的边界线 FE 附近，这个线状的缺陷就是刃位错．从晶格排列情况看，就如在滑移面上部插进了一片原子(图 4-4 中 $EFGH$ 面)，位错的位置正好在插入的一片原子的刃上．这里有时容易产生疑问，既然在 $EFGH$ 面上多了一层原子，是否应当把这个面看成缺陷呢，但是观察一下图 12-5(b)，就可以看到，尽管多了一片原子，但除刃位错附近，原子仍保持了晶格的排列，只不过位置有一定弹性畸变——在刃位错之上晶格受到压缩，在它之下晶格是伸张的．这种情况表明，一个位错除去沿位错线原子排列的“错乱”以外，还在四周存在一定的弹性应力场．

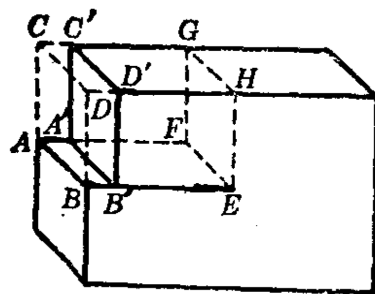


图 12-4 局部的滑移

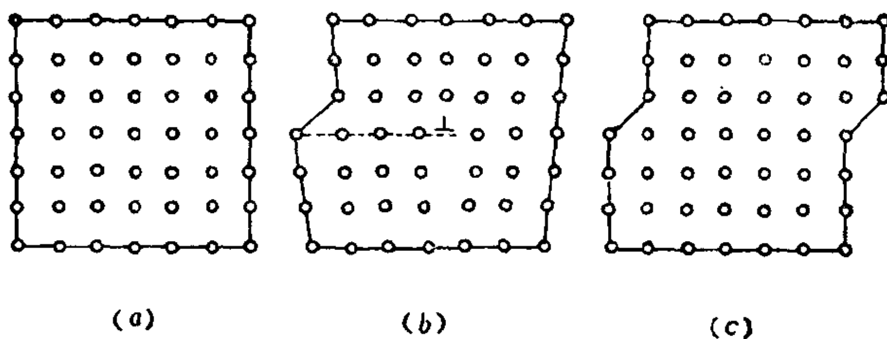


图 12-5 滑移过程图

按照上述对滑移的看法，滑移的过程是滑移区域不断扩展的过程．而位错正是滑移区的边界，所以，滑移的过程也就表现为位错在滑移面上的运动，一个刃位错从滑移面的一边运动到另一边

就完成了如图 12-5 所示的滑移过程．图 12-6 表示位错运动一步时实际原子运动的情况．可以看到，位错移动一步，只有位错附近的原子做了比较微小的移动，而且，这里的原子和正常格点上的不一样，处在相对很不稳定的状况，所以在很小的切应力下就可以使位错移动．具体的理论计算表明，所需要的切应力大小和实际产生滑移的切应力基本上一致，这样就解决了前面所讲的严重矛盾．

总括上述，刃位错是在滑移面上局部滑移区的边界，而且，值得注意的是，位错的方向与滑移方向垂直．从原子排列的状况来看，就如同垂直于滑移面插进了一层原子，刃位错就在插进的一层原子的刃上．

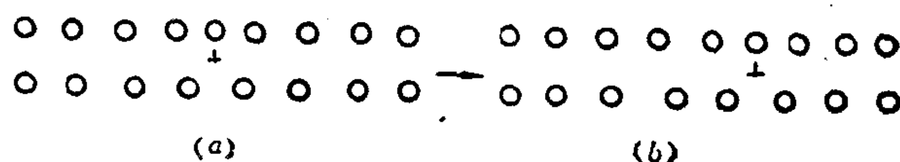


图 12-6　位错运动

(2) 螺位错

螺位错是另一基本类型的位错．它也可以看成是局部滑移区的边界，其特点是位错和滑移的方向是相互平行的。

图 12-7 示意地表明螺位错和滑移的关系．如果设想把晶体沿一个铅垂晶面 $ABCD$ 切开，并使两边的晶体上下相对滑移一个原子间距，然后粘合起来就得到如图 12-7 所示的情况．这里滑移区的边界 BC 显然是和滑移方向平行的，除去 BC 线附近的原子以外，其它依然保持了晶格的排列，只有在 BC 线附近的局部区域内原子丧失了晶格排列，构成所谓螺位错的缺陷．图 12-8 表示通过螺位错的铅垂面两边的两层原子（分别用圆圈和黑点表示）的排列情况，右边 $ABCD$ 面上两层原子之间发生了上下的滑移，BC 左边没有滑移．可以看到，在 BC 附近有一个狭窄的过渡区域，其

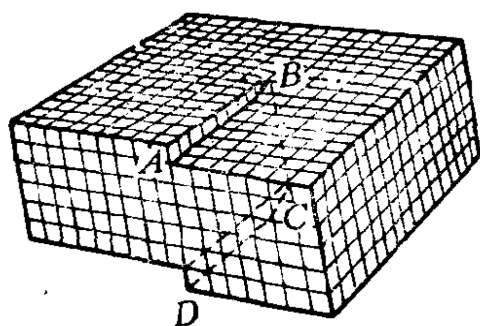


图 12-7 螺位错和滑移

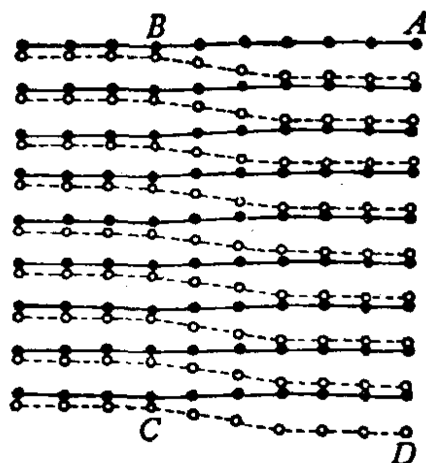


图 12-8 螺位错原子排列图

中两层原子是没有对准的，在这里原子丧失了晶格的排列.

参考图 12-7，很容易看到，如果在原子平面上环绕螺位错走一周，就会从一个晶面转到下一个晶面（或上一个晶面）上去. 也就是说，在这种情况下，原子已不再构成一些平行的原子平面，而形成了以螺位错为轴的螺旋面，螺位错的名称正是从这个特点而来的.

从图 12-7 可以看到，螺位错的运动同样可以使滑移区扩展. 不过，图 12-7 容易使人造成印象，似乎螺位错只能在一个固定的面 $ABCD$ 内运动. 但是，从上面的讨论看到，原子构成了环绕着螺位错的螺旋面、所以，从原子排列看并不存在什么特殊的滑移面，实际上螺位错可以在任意的通过它的面内移动.

螺位错线以外四周的原子虽然基本上保持着晶格排列，但是从原来的平行晶面变为螺旋面显然是受到一定扭曲的，所以环绕位错也存在着一定的弹性应力场.

(3) 有关位错的一些重要现象

下面将扼要地介绍一些有关位错的重要现象，以利于对位错得到一些更具体的认识。

(1) 螺位错和晶体生长

如图 12-7 所示，螺位错在晶体表面的露头处形成一个台阶．这样一个台阶对于晶体生长可以起重要的作用，新凝结的原子最容易沿台阶集结，因为它们不仅受到下边原子的吸引还受到旁边台阶原子的吸引．晶体生长理论表明，为了要在完整晶面上凝结新的一层，关键在于首先要能靠着涨落现象在晶面上形成一个小核心，然后原子才能沿它的边缘继续集结生长。而螺位错则在晶体表面提供了一个天然的生长台阶，而且，随着原子沿台阶的集合生长，并不会消灭台阶，而只是使台阶向前移动．图 12-9 表明随着原子沿台阶生长台阶移动变化的情况，其中 (a)、(b)、(c)、(d)，表示时间先后顺序，台阶移动的角速度愈靠近中心愈大，因此，逐渐形成螺旋形的台阶．在 1950 年第一次用特殊的光学显微技术实际观察到了这种生长螺旋，从而为位错假说提供了有力的证据．现在用电子显微镜技术，以及特殊的光学显微技术，已经在很多种晶体上面观察到了这种生长螺旋，并且测定了台阶的高度．

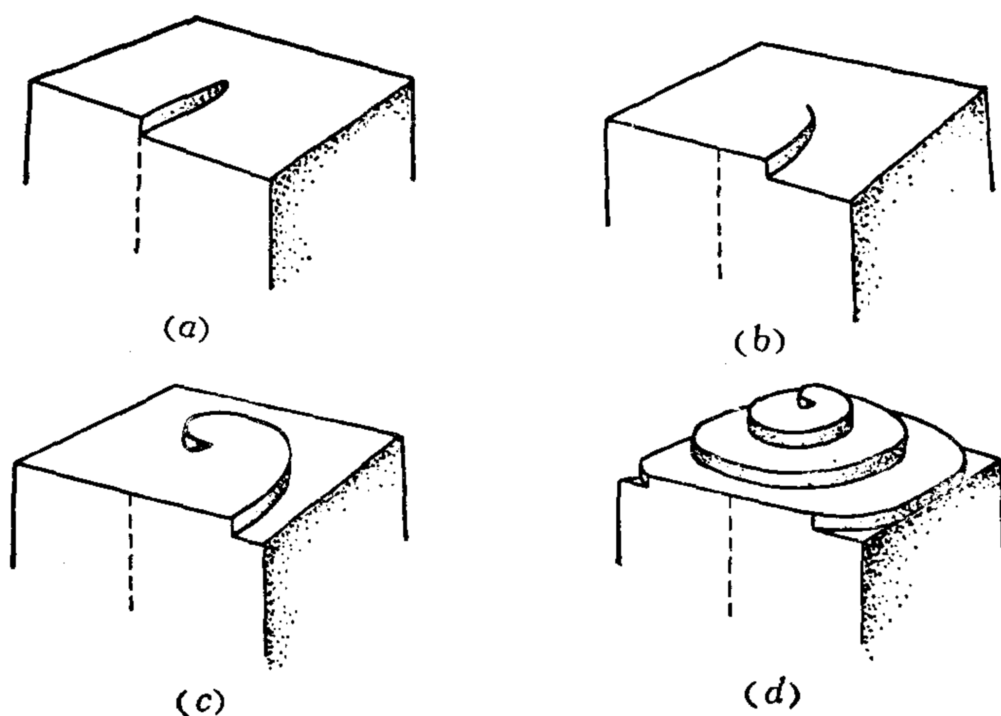


图 12-9 生长台阶的发展

(2) 位错和小角晶界

即使在同一晶体内部也常常发现存在不同区域，它们的晶格之间有小的角度差别．早已有人从理论上提出，相互有小角度倾斜的两部分晶体之间的“小角晶界”可以看成是由一系列刃位错排列而成．图 12-10 表示了这样一个小角晶界的情况．它的结构可以这样理解：图 12-11 表示两个有小角倾斜的部分，为了使它们之间的原子尽可能完整地按晶格排列弥合在一起，就是每过几行插入一片原子，从而就形成了图 12-10 的情况．这样，小角晶界就成为一系列平行排列的刃位错．从图 12-10 可以看到，如果两部分倾角为 θ，原子间距为 b，则每隔 $D=b/\theta$，就可以在两部分间再插入一片原子．也就是说，小角晶界上位错相隔的距离应当是 $D=b/\theta$，如图 12-10 上已注明．由位错的排列构成小角晶界的看法，在 1953 年首先在锗晶体上得到实验证实．在垂直小角晶界的晶体表面上用腐蚀办法观察到了晶界露头处的一行位错坑，并测量了它们的间距 D．同时，用 X 射线方法，测定了晶体内的倾斜角 θ．用锗晶体的晶格常数和观测的 θ 计算出 b/θ，发现和测量所得

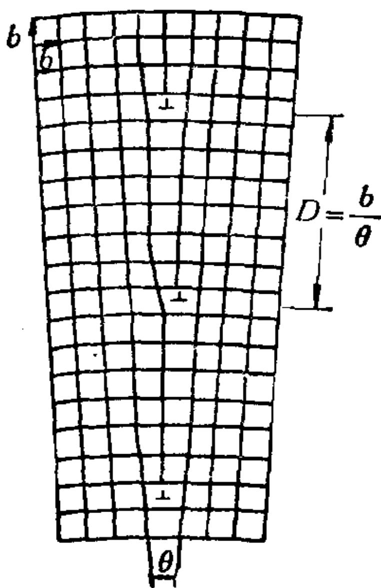


图 12-10 小角晶界

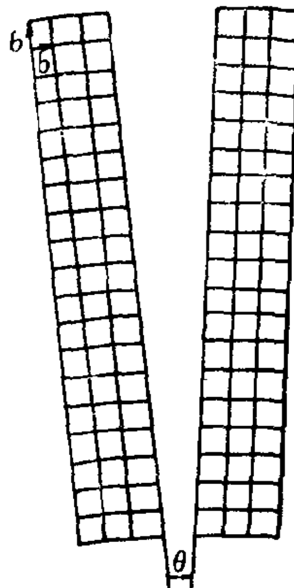


图 12-11 倾斜晶界

的 D 接近一致.

金属经过冷加工,晶格产生范性形变和弹性畸变后,再在较高温度下退火,就可以形成小角晶界. 在这个过程中,通过弹性应力场的相互作用而驱使位错运动并排列起来,其结果,可以使晶格内的弹性畸变降低. 图 11-12 示意地表示出一个弯曲晶体(a)中的位错依次地经历如(b),(c)的排列过程.

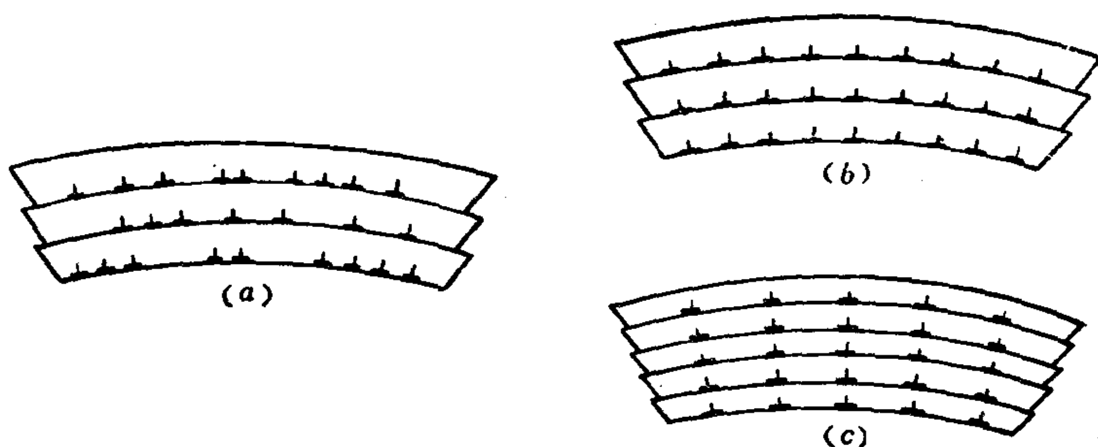


图 12-12 弯曲晶体中的位错排列

(3) 位错和空位

在一般晶体中,并不是所有原子都在格点上,实际上总有一些格点缺少了原子,称为空位,也会有少数一些间隙中有原子,称为间隙原子. 它们是在实际晶体中有极重要作用的一类缺陷,这在下几节还要进一步讨论. 这里我们以空位为例,说明它们与位错的运动和变化可以有密切的联系.

如下节将要说明的晶格在高温下有较多的空位,当温度降低时,它们就可能发生凝聚的现象,在晶格中形成空隙,例如,它们在一个晶面上凝聚,就形成一个微观的片状空隙,如图 12-13(a) 所示. 图 12-13(b) 表示一个竖直切面上的原子排列图. 当这样一

个空隙塌陷时，原子排列将取图 12-13(c) 的形式，从这个图可以看到，结果在空隙的边缘形成刃位错．从图(c)整个塌陷的空隙来看，这时就形成了一个沿着空隙边缘的位错环，我们在图(a)中用刃位错的符号表明这种情况．现在一般认为，在从高温熔融状态凝固的材料中的位错正是起源于空位凝结过程．

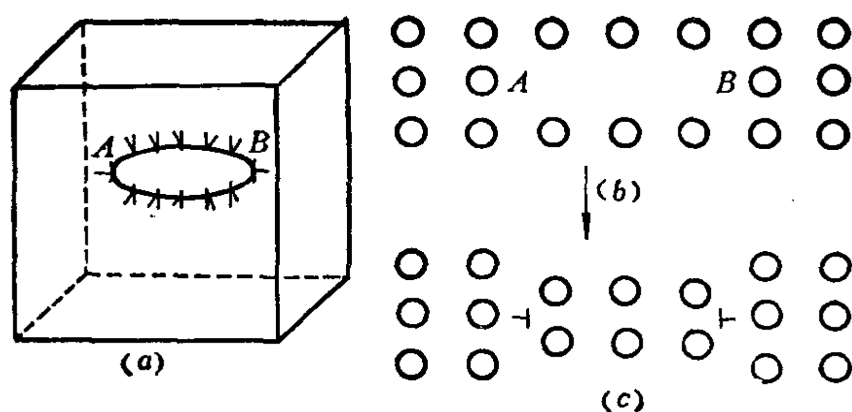


图 12-13 空位凝结和位错环

另外一类重要的现象是，位错在运动过程中可以产生或消灭空位．前面讲到，刃位错可以在滑移面内运动，但是实际上刃位错也可以发生垂直于滑移面的运动．图 12-14 所示位错的排列过程中，显然就曾发生了刃位错垂直滑移面的运动，这种运动常称为“攀移”．攀移总是伴随着空位（或间隙原子）的产生或消灭．图 12-14(a) 表示一个刃位错在垂直滑移面下移一步的同时产生一个空位的情形．从刃位错相当于在完整晶体上面多插入了一片原子的观点来看，刃位错下降，实际上便是在这一片原子的下沿（也就是刃位错所在处）增加了一列原子．图 12-14(b) 表示增加的原子来自附近的格点，从而也就在格点上产生了空位．相反地，如果位错是向上攀移，相当于在位错处减少一列原子，那末，在攀移时就会把多余的原子释放出来，它们可以填充原来的空位，换一句话说，这样的攀移将伴随着空位的消灭．

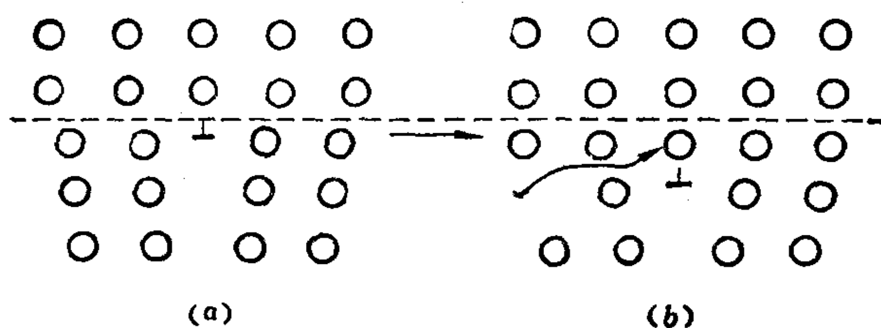


图 12-14 攀移

§ 12-3 空位、间隙原子的运动和统计平衡

空位和间隙原子最早是在研究离子晶体的电解导电性中提出来的．电解导电表明电流是由晶格中的离子运动构成的，称离子性导电．假使离子晶体的所有离子都处在格点上，就不可能理解离子怎样能通过晶格而运动．图 12-15 示意地表示晶格中的空位和间隙原子．图中的箭头表示它们可以从一个晶格位置跳到另一个晶格位置，当然空位的跳跃实际上是指邻近的原子可以跳进空位从而使空位由一个格点转移到邻近的格点．离子晶体的导电和更为广泛的固体中的各种扩散现象正是通过空位和间隙原子的运动来实现的．这些重要的现象在后面还要作具体讨论．

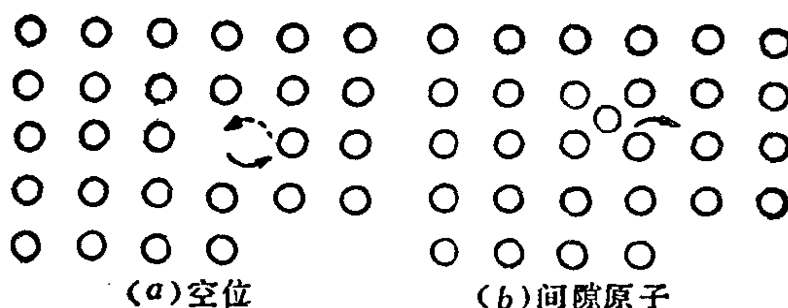


图 12-15 (a) 空位和(b) 间隙原子

空位和间隙原子的跳跃是依靠热涨落，因此和温度有密切的

关系．我们具体地以间隙原子来说明这个问题．间隙原子在间隙位置上是处在一个相对的势能极小值，如图 12-16 所示，其中O表示间隙原子所处的位置，A、B是两个与O相邻的间隙．两个间隙之间存在势能的极大，常称为势垒，高度在图中用ε表示．

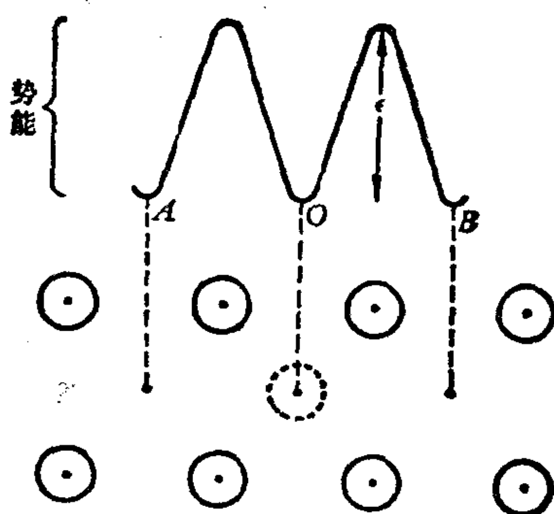


图 12-16 间隙原子的势垒

平常间隙原子就在势能极小值附近作热振动，振动的频率$\nu_0 \approx 10^{12}—10^{13}$/秒，平均振动能量$\approx k_B T$．间隙原子要跳跃到邻近的间隙，必须要能越过势垒$\varepsilon$．但是，像以后将要讨论的，从实验可以推断，$\varepsilon$一般是几个电子伏的数量级，然而即使在 1000°C的高温，原子振动能量$k_B T$也只有约十分之一电子伏．所以，间隙原子的跳跃必须靠着偶然性的统计涨落而获得大于ε的能量时才能实现．

一般的分析表明，获得大于ε的能量的涨落几率可以写成

$$e^{-\varepsilon/k_B T} \tag{12-1}$$

间隙原子每来往振动一次，都可以看作是越过势垒的一次尝试，但是，只有当它恰好由于涨落具有大于ε的能量时，才能成功地跳进邻近间隙．由于振动频率为ν_0，考虑统计涨落几率(12-1)，得到每秒钟的跳跃次数——跳跃率

$$\nu=\nu_0 e^{-\varepsilon/k_BT}. \tag{12-2}$$

这个结果具体表达了间隙原子运动对温度的密切依赖关系，而指数形式表明运动将随温度升高迅速加剧.

按照相似的分析，对空位的跳跃率也将得到完全类似的结果，其中势垒高度以及振动频率都是指邻近格点上的原子向空位跳跃而言的.

晶格中的空位和间隙原子可以通过不同的具体方式产生. 晶体表面的原子可以由于热涨落转入间隙，然后，通过在间隙间的跳跃进入晶体内部；同样，邻近表面的原子也可以由于热涨落跳到表面，从而产生一个空位，空位又可逐步跳跃到内部. 在晶格内部的原子也可以由于热涨落由格点跳进间隙位置，从而产生一个空位和一个间隙原子. 由这种方式产生空位和间隙原子，最早是弗伦克尔提出的，因此，有时称这样一对缺陷为**弗伦克尔缺陷**，肖脱基首先指出可以单独形成空位，因此，这种空位有时也称为**肖脱基缺陷**. 显然，以上的过程都可以反过来进行，使晶格中的空位和间隙原子消失. 前节曾特别指出，位错的形成和运动可以导致空位和间隙原子的产生或消失，一般认为，在实际晶体中，这是产生与消灭空位和间隙原子的一种极重要的机构.

尽管产生空位和间隙原子的具体方式可以是多种多样的，但在一定的宏观条件下，达到统计平衡时，它们的数目是一定的. 现在我们考虑由一种原子组成的晶体，并具体分析空位的统计平衡问题. 设晶体包含N个原子. 我们将写出晶格中存在n个空位时的自由能函数

$$F=U-TS \tag{12-3}$$

然后，根据F取极小值的平衡条件

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T=0 \tag{12-4}$$

来确定统计平衡时的空位数n.

令 w 表示形成一个空位的能量，则晶体中含 n 个空位时，内能将增加

$$\Delta U = nw \tag{12-5}$$

晶格中有 n 个空位时，整个晶体将包含 $N+n$ 个格点. N个相同的原子将可以有

$$C_N^{N+n} = \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

种不同的方式排列在格点上. 这将使熵增加.

$$\Delta S = k_B \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} \tag{12-6}$$

综合(12-5)和(12-6)得到，存在 n 个空位时，自由能函数将改变：

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

$$= nw - k_B T \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} \tag{12-7}$$

应用平衡条件(12-4)，并考虑到只有 ΔF 与 n 有关，得到

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial n}\right)_T = w - k_B T \frac{\partial}{\partial n}[(N+n)\ln(N+n) - n\ln n - N\ln N]$$

$$= w - k_B T \ln \frac{(N+n)}{n} = 0 \tag{12-8}$$

其中我们应用了关于阶乘的斯特令公式. 由于实际上一般只有少数格点为空位，$n \ll N$，所以由(12-8)可得平衡时空位的数目：

$$n \cong N e^{-w/k_B T}. \tag{12-9}$$

对于平衡时间隙原子的数目，也可以得到完全相似的理论公式，其中 w 将表示形成一个间隙原子的能量，N将为晶格中间隙的数目.

对 w 的含义，容易产生误解，认为它代表把一个在格点上的原子从晶体中拿走所需要的能量. 实际上，根据上面的讨论，n 改变时原子数目N并没有变，也就是说，并没有把原子拿出晶体以外，所以应当把 w 理解为，将晶格内部一个格点上的原子放到晶

体表面上去所需要的能量，如图 12-17 所示.

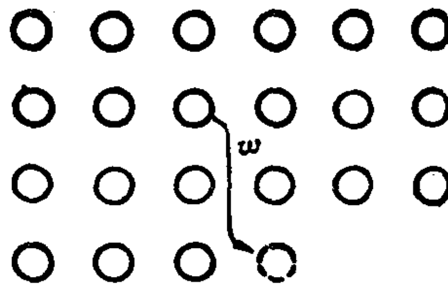


图 12-17 形成空位的示意图

上面导出的是达到统计平衡时的空位和间隙原子数目. 根据目前积累的大量有关空位和间隙原子的实验资料来看，在较高的温度时，它们实际的数目是和统计平衡值一致的，这表明它们在高温时以相当迅速地达到平衡. 上节所介绍的在固体降温过程中，可以发生空位凝结为位错环的现象，便是一个调节保持空位平衡的过程. 根据(12-9)式，在高温时有较多的空位，随着温度的降低，统计平衡要求空位数目迅速减少，大量的多出的空位就可以通过形成位错环而消失. 另一方面，实验上也发现，从高温迅速冷却到室温，可以使高温时存在于晶格中的空位"冻结"下来，使材料中空位数目远大于室温的平衡值. 根据(12-2)式的结果，空位的跳跃率随温度下降很快地降低，以致在较低温度时，空位几乎不能移动. 正是由于这个缘故，如果温度下降很快，就有可能使空位冻结，不能移动与消失.

§ 12-4 扩散和原子布朗运动

扩散现象对于固体在生产技术中的应用有很广泛的影响. 金属材料制造工艺中许多问题都与扩散有关. 近年来，扩散被发展成为制造半导体器件的一种重要技术. 扩散现象的研究也增进了对固体的原子结构和固体中原子的微观运动的深入了解. 我们在此将限于讨论由于密度不均匀所产生的扩散现象，先介绍宏观规

律，然后进一步讨论微观理论.

在扩散物质浓度不大的情况下，单位时间内，通过单位面积的扩散物的量(简称扩散流)，决定于浓度 n 的梯度：

$$\text{扩散流} = -D\nabla n \tag{12-10}$$

D 为一常数系数，称为扩散系数，浓度 n 可以表示单位体积内扩散原子的数目，也可以是克原子数或任何其它标志物质数量的单位(扩散流也取相应的单位)(12-10)常称为费克第一定律.

实际上在分析问题时，往往取(12-10)的散度并与连续性方程结合起来，得到

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n \tag{12-11}$$

以这一形式表述的扩散规律又称为费克第二定律.

(12-11)式的一个常常用到的解是

$$n(x,t) = \frac{N}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left[\frac{x^2}{-4Dt}\right] \tag{12-12}$$

这个解可以直接代入(12-11)加以验证.

我们注意

$$\int_{-\infty}^{\infty} n(x,t)\,dx = N \tag{12-13}$$

表明，在一个单位截面的沿 x 方向的无穷长柱体内，扩散物数量为一常数 N. 另外，在 $t \to 0$ 时，解(12-12)中 $n(x,t)$ 除去 $x=0$ 处外都等于 0. 这说明，解(12-12) 表示在 $t=0$ 时，扩散物完全集中在 $x=0$ 的面上，单位面积上的数量为 N. 而 $n(x,t)$ 则表示经过 t 时间后扩散物的分布. 图(12-18)表示先后几个不同时间扩散分布的情况.

研究扩散最基本的实验方法是利用放射性示踪原子. 把含有示踪原子的扩散物涂抹或沉积在经过磨光的固体表面上，然后在高温炉中进行扩散. 扩散分布可以通过逐次去层测量放射强度来

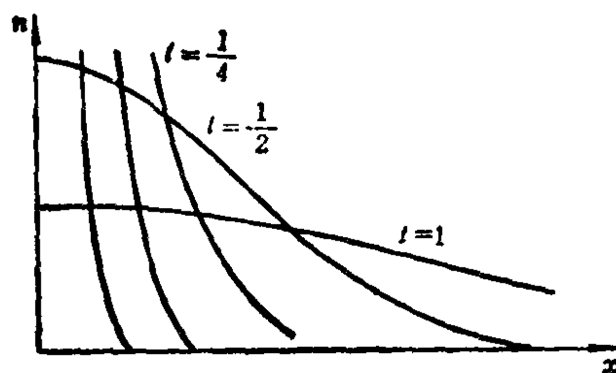


图 12-18 扩散分布

加以确定. 将实验测定的扩散分布和理论公式(12～12)对比,就可以确定扩散系数 D.

扩散现象密切依赖于温度,一般只有在摄氏几百度的高温时才有显著的扩散,温度愈高,扩散愈强. 大量的关于扩散系数的实验测量证明,至少在不太宽的温度范围中,扩散系数与温度间存在下列规律:

$$D=D_0e^{-Q/RT}, \tag{12-14}$$

其中 R 为气体常数(量纲为[能量]/[度][摩尔]),因此,常数 Q 具有[能量]/[摩尔]的量纲,称为扩散的激活能.

从各种材料大量测量的结果还可以得出以下一些定性的结论:

间隙式的原子一般具有较高的扩散系数(例如碳原子在钢铁中的扩散).

溶解度愈低的代位式原子,扩散系数愈大.

依靠示踪原子方法还可以测量晶格本身的原子的扩散(如放射性 Fe 原子在 Fe 晶体中的扩散),这种扩散称为自扩散. 自扩散系数往往低于外加元素的扩散系数.

表 12-1 中列举了一些典型的实验数据. 值得特别注意,如上所讲,扩散系数 D 的相对大小差别主要由激活能 Q 的大小决定,Q 愈低,扩散系数愈大.

表 12-1

材　料	扩散元素	D_0(厘米²/秒)	Q 千卡/摩尔	D 厘米²/秒	测量温度(°C)
Fe(γ-Fe)	Fe	3×10^4	77.2		715—887°C
	C(间隙原子)	1.67×10^{-2}	28.7		800—1100°C
	H(间隙原子)	1.65×10^{-2}	9.2		
	C(间隙原子)			3.0×10^{-7}	925°C
Cu	Cu	1.1×10^1	57.2		750—950°C
	Cu			4.0×10^{-11}	850°C
	Zn	5.8×10^{-4}	42.0		641—884°C
Ag	Ag	7.2×10^{-4}	45		
	Ag(间界扩散)	9×10^{-2}	21.5		
Ge	Ge	8.7×10	74	8×10^{-15}	
	Sb	4.0	56	2×10^{-1}	800°C
	Li(间隙原子)	1.3×10^{-4}	10.6	8.6×10^{-7}	

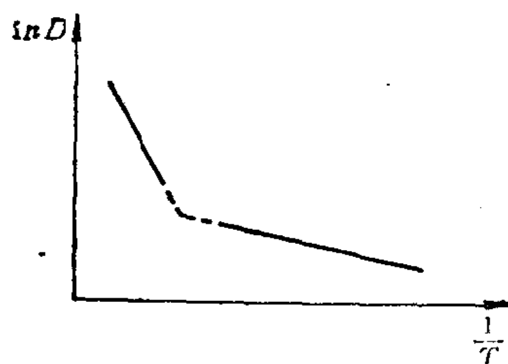


图 12-19　扩散系数随温度的变化

按(12-14)式，如果作 $\ln D-\frac{1}{T}$的关系曲线应得到一直线，从它的斜率$-Q/R$可以得到激活能Q．但是，当测量温度范围较宽，包括了较低一些的温度时，有时发现 $\ln D$ 和 $1/T$ 具有图 12-19 所示的折线形式．折线表明，在高温和较低温度时的扩散有性质上的差别．在较低温度时的扩散，图线斜率的绝对值较小，表示激活能Q较低，这种情况说明，在较低温度范围，扩散往往主要是沿着

晶粒间界进行的.

扩散现象,从微观来看,实际上便是原子的布朗运动. 所以(12-12)式的扩散分布 $n(x,t)$ 实际上描述着从 $x=0$ 平面出发的原子作布朗运动,经过 t 时间以后,沿 x 方向的统计分布情况. 由 $n(x,t)$ 可以直接求出布朗运动的平均平方位移:

$$\overline{x^2}=\frac{1}{N}\int_{-\infty}^{\infty}x^2n(x,t)dx=2Dt \tag{12-15}$$

这个结果表明,扩散系数 D 直接反映了原子布朗运动的强弱.

下面我们讨论扩散现象的微观理论.

间隙式原子的扩散是最简单的. 在前节已经说明,原子可以依靠热涨落在间隙之间跳跃,并且得到跳跃率为

$$\nu=\nu_0e^{-\varepsilon/k_BT} \tag{12-16}$$

显然,这种跳跃是完全无规的. 以这种跳跃为基础的布朗运动就构成了扩散现象. 具体分析这种布朗运动可以导出扩散系数.

我们可以按下列方式分析在 t 时间内沿 x 方向的布朗运动分布. 由于一个原子可以向左边或右边的间隙跳跃,所以在 t 时间中总的跳跃次数应当是

$$N=2\nu t \tag{12-17}$$

由于每一次跳跃都可以有向左或向右的两种可能,N 次连续跳跃共有

$$2\times2\times2\cdots=2^N.$$

种不同的进行方式. 在这中间,m 次向右、$N-m$ 次向左的情况共为(即从 N 次中选择 m 次为向右的各种不同选法)

$$C_m^N=\frac{N!}{m!(N-m)!}, \tag{12-18}$$

凡属于这种情况,沿 x 方向移动的距离都是

$$x=md-(N-m)d=(2m-N)d, \tag{12-19}$$

d 表示相邻间隔的距离. (12-18)和(12-19)实际上概括了布朗运

动的统计分布．到达距离(12-19)的统计几率直接由(12-18)式给出．

我们将根据(12-19)、(12-18)式计算平均平方距离：

$$\overline{x^2}=\frac{1}{2^N}\sum_m C_m^N(2m-N)^2d^2 \tag{12-20}$$

$$=\frac{d^2}{2^N}\left(4\sum_m m^2C_m^N-4N\sum_m mC_m^N+N^2\sum_m C_m^N\right)$$

各个连加式的值可以由恒等式

$$(1+y)^N\equiv\sum_m C_m^N y^m \tag{12-21}$$

以及由它导出的恒等式：

$$\frac{d}{dy}(1+y)^N\equiv\sum_m mC_m^N y^{m-1} \tag{12-22}$$

$$\frac{d}{dy}\left[y\frac{d}{dy}(1+y)^N\right]\equiv\sum_m m^2C_m^N y^{m-1} \tag{12-23}$$

计算出来．我们只需要把左边的微商计算出来，然后再令 $y=1$，就得到

$$\left.\begin{aligned}&\sum_m C_m^N=2^N\\&\sum_m mC_m^N=N2^{N-1}\\&\sum_m m^2C_m^N=(N+1)N2^{N-2}\end{aligned}\right\} \tag{12-24}$$

代入(12-20)式就求出

$$\overline{x^2}=Nd^2.$$

根据(12-17)和(12-16)式把N具体写出来就得到

$$\overline{x^2}=(2\nu_0 d^2 e^{-\varepsilon/k_BT})t. \tag{12-25}$$

以这个微观理论的结果和由扩散规律导出的值(12-15)式比较就得到如下的扩散系数公式

$$D=\nu_0 d^2 e^{-\varepsilon/k_BT} \tag{12-26}$$

这个结果从理论上说明了扩散系数和温度的关系. 比较(12-26)和(12-14)式就看到$Q=$(阿伏伽德罗数)$\times\varepsilon$,这表明扩散激活能直接表示了原子跳跃的势垒高度. 因为$Q=23$千卡/摩尔,相当于$\varepsilon=1\text{eV}$,从表12-1所列的典型数据可以看到,一般势垒高度为1eV的数量级.

代位式原子的扩散(自扩散,代位式固溶体中溶入原子的扩散)是一个更为复杂的问题. 对于这种扩散究竟是怎样进行的,曾提出过许多可能的方式,例如,通过相邻原子对调;扩散原子离开格点进入间隙,通过若干间隙跳跃到另一个空位;几个原子的同时跳跃等. 这些方式我们以箭头表示在图12-20中. 不同情况下,扩散主要采取哪一种方式,是可以不同的. 一般认为,最常见的是空位式扩散. 按照这种形式运动,在格点上的扩散原子虽然不断向四邻冲击,但只有当一个空位出现在它四周的时候,它才实际有可能跳跃进这个空位从而移动一步,这种情况下的跳跃率可以写成

$$\nu=P\nu_0 e^{-\varepsilon/k_BT}. \tag{12-27}$$

这个公式的形式和前面间隙原子跳跃率相似,只是增加了一个因子P,表示邻近格点为空位的几率.

前节已经导出,在一定温度下,平衡空位的数目.

$$n=Ne^{-w/k_BT}$$

对于晶格中一般格点来讲,被空位平均占据的几率虽然就等于

$$\frac{n}{N}=e^{-w/k_BT}$$

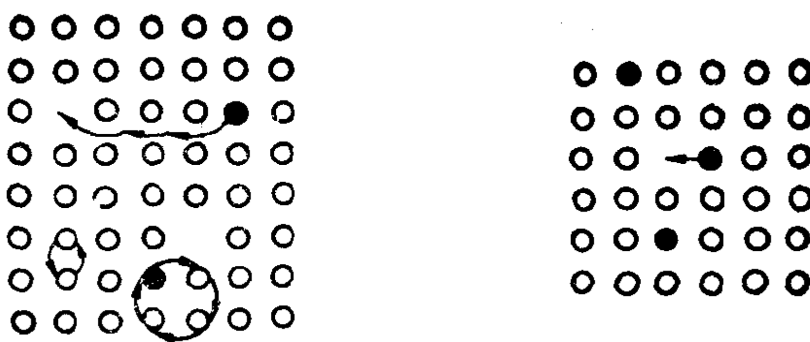


图 12-20 空位式扩散

在自扩散中，扩散的原子和晶格中一般原子并无区别，因此，它的邻近格点为空位的几率可以直接引用上式，这样，跳跃率(12-27)可以写成

$$\nu = \nu_0 e^{-(\varepsilon + w)/k_B T} \tag{12-28}$$

根据这个跳跃率导出的扩散系数

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

中

$$D_0 = \nu_0 d^2, Q = N_0 * (\varepsilon + w) \tag{12-29}$$

N_0 为阿伏伽德罗数. 和间隙原子扩散系数的主要差别在于，激活能除去原子跳跃势垒外还包括了形成空位的能量 w，因此，Q 应当具有更高的数值. 这一点在表 12-1 所列 γ 铁的自扩散和间隙原子扩散的激活能数据中很明显地表现出来.

对于外来的代位式原子，它的邻近格点将受到它的影响，不能简单写出被空位占据的几率. 但是，一般认为，外来原子，特别是难溶原子附近，空位将以较大的几率出现. 所以，外来的代位原子的扩散系数，特别是在溶解度低的情况下，比自扩散系数为高.

§ 12-5 离子晶体中的点缺陷和离子性导电

离子晶体中的点缺陷(空位和间隙离子)的特点是带有一定的

电荷. 图 12-21 表示一个离子晶体 A^+B^- 中 4 种可能的缺陷.

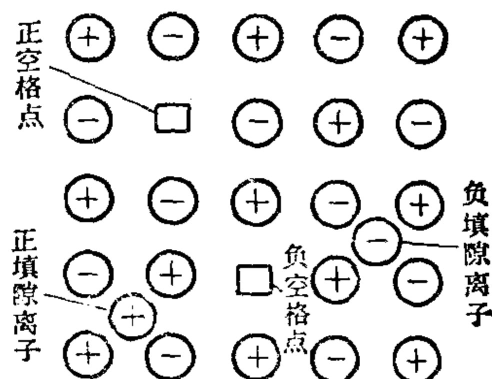


图 12-21 离子晶体中的缺陷

A^+空位 ⊖

B^-空位 ⊕

A^+间隙离子 ⊕

B^-间隙离子 ⊖

后面注明的是它们所带的电荷. 应当注意,由于原来晶体是电中性的,格点失去一个离子而形成空位,结果是使该处多了一个相反的电荷.

在没有外电场时,这些缺陷作无规则的布朗运动,不产生宏观的电流,但是,当有外电场存在时,外电场对它们所带电荷的作用,使布朗运动产生一定的"偏向",从而引起宏观电流. 我们具体考虑一个正的间隙离子在外电场作用下的运动. 沿 x 方向的外电场 E 的作用可以用势能

$$-Eqx$$

来描述,它叠加到原来离子势能上使间隙离子的势能成为图 12-22 的形式. 从图 12-22(b)看出,势垒的高度发生了变化,左右两边势垒的高度分别变为 $\varepsilon+(Eqd/2)$和 $\varepsilon-(Eqd/2)$,使向右和向左的跳跃率有不同的值:

向右:

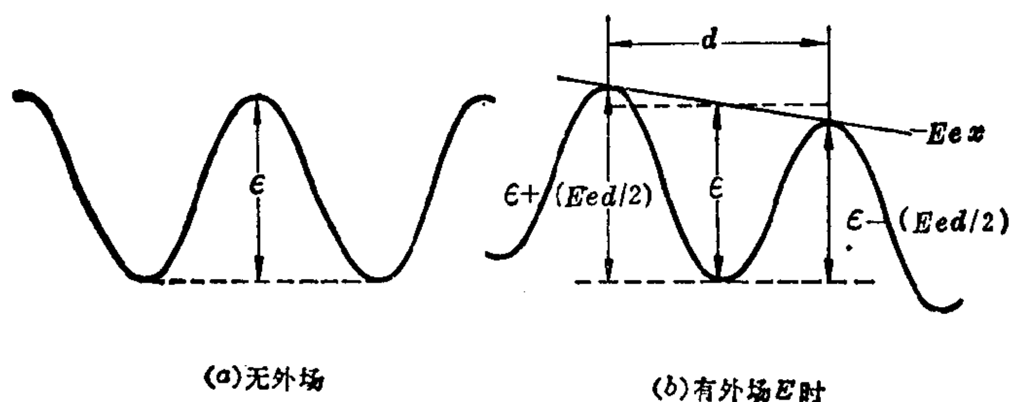


图 12-22 离子势能

$$
\text{向左：}\quad \left.\begin{array}{l} \nu_0 \exp\left[-\dfrac{\varepsilon-(Eqd/2)}{k_B T}\right] \\ \\ \nu_0 \exp\left[-\dfrac{\varepsilon+(Eqd/2)}{k_B T}\right] \end{array}\right\} \tag{12-30}
$$

这样就使原来无规的跳跃发生了沿电场方向的偏向．把(12-30)中两式相减后乘上每步跳动的距离 d，就得到每秒钟平均沿电场移动的距离：

$$
v_d = 2\nu_0 d e^{-\varepsilon/k_B T} \sinh(Eqd/2k_B T) \tag{12-31}
$$

我们常常称这种由于外场影响，在原来无规运动之上所引起的平均运动为“漂移”，(12-31)式便是这种漂移运动的速度．

对于一般的电场强度，$Eqd \ll k_B T$，所以(12-31)式可以简化为

$$
v_d = \frac{q}{k_B T}(\nu_0 d^2 e^{-\varepsilon/k_B T})E \tag{12-32}
$$

其中常数系数

$$
\mu = \frac{q}{k_B T}(\nu_0 d^2 e^{-\varepsilon/k_B T}) \tag{12-33}
$$

称为离子的迁移率．我们注意，将(12-33)式和相应的间隙原子

(离子)的扩散系数(12-26)式比较表明,迁移率和扩散系数间存在下列简单关系:

$$\mu=\frac{q}{k_B T}D \tag{12-34}$$

它实际上是一个普通的关系式,不仅限于离子晶体的导电性,这个关系常称为爱因斯坦关系.

如果令 n_0 表示单位体积内间隙离子的数目,由漂移速度可以直接得到电流密度:

$$\begin{aligned} j&=n_0 q v_d \\ &=\sigma E \end{aligned} \tag{12-35}$$

$$\sigma=\frac{n_0 q^2}{k_B T}\nu_0 d^2 e^{-\varepsilon/k_B T} \tag{12-36}$$

(12-35)式表示了离子导电的欧姆定律. 我们看到,电导率 σ 密切依赖于温度,除去(12-36)式中明显表示的指数因子以外,还应当注意间隙离子数 n_0 也随温度有类似的指数变化关系.

第十三章　相　　图

实际利用的固体材料许多都不是单一的化学成分（元素或者按严格配比的化合物）．如我们所熟知的，实际应用的金属材料绝大部分是包含着两种或更多的元素的合金，它们的成分比例是可以变化的．对于这样的固体材料，成分的不同可以对性质有深刻的影响．特别重要的是，成分决定着材料的所谓相结构．以铜、锌组成的所谓黄铜合金为例，含Zn原子百分比低于38%时，它具有面心立方晶格（α 相），含Zn原子在50%左右时则形成体心立方的晶格（β 相），如果成分在以上两者之间，则不能形成单一的晶体而成为α相晶体和β相晶体的机械混合．也就是说，固体的成分可以决定它取这一相，或那一相，或不同相的晶体的混合．

相图具体概括了一种材料在各种成分下的平衡相结构．由于在一般压力下，液、固态受压力的影响很小，所以，除去本身的成分以外，状态主要只受温度的影响。图12-1到图12-6是一些典型的相图，其中横轴和纵轴分别标明成分和温度．每一图都划分成若干区域，每一区域代表一定的相结构，或者为单相（如图中注明为液相、I、II、α、β、……的各区）．或者为两相的混合（如图中，I+II、$\alpha+\beta$、液$+\alpha$、…）．

相图同时也概括了在成分和温度变化的条件下所发生的相变过程（准静态相变）．在相图上，由一个相区过渡到另一个相区表示相结构的变化，也就是发生着不同相之间的转变．相图在这方面的涵义在实际中有重要的作用．实际固体材料的获得往往都是通过一定的相变过程．例如，很多材料都是从高温熔融状态凝固而得到，经过了一个由液态到固态的相变过程，而且，在许多情况

下，还在较低温度下，发生固相间的转变．这些相变对最后得到的材料可以有重要的影响．有意识地利用和控制这些相变是材料技术的一个基本环节（如金属的热处理等）．相图是进行这方面工作不可缺少的基础．

下面，我们首先阐明相图的涵义；然后，再根据统计热力学的原理说明相图的理论基础．

§ 13-1 固 体 相

由图 13-1 到图 13-6 可以看到，不同材料的相图的具体形式可以有很大的差别，有的很简单，有的则比较复杂．这主要决定于系统所能形成的固相的情况．所以首先对于固体相做一些介绍．

一、固溶体

相图 13-1 说明 Ag-Au 可以按各种比例结合成单一的固相．类比于溶液，这种情况称为连续固溶体，两种元素可以无限地相互溶解，随成分的改变，可以由一种纯元素连续地过渡到另一种纯元素．

图 13-2 和 13-3 中，固相 I 和 II 分别表示在元素 A 的晶体中可以含有一定量的 B，和在元素 B 的晶体中可以含一定量的 A，它们也称为固溶体．但是，I、II 都有一定的界限，表明 A 和 B 的相

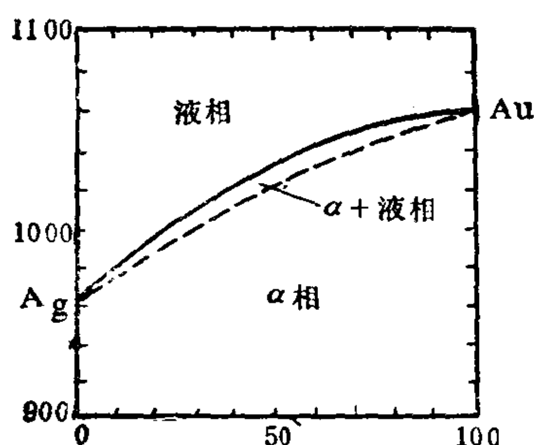


图 13-1 Ag-Au相图

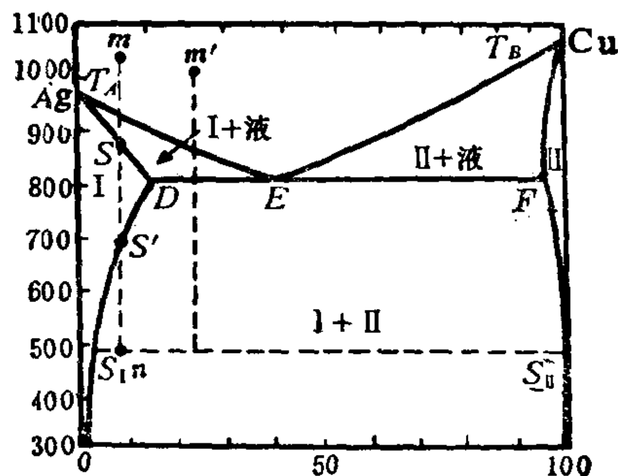


图 13-2 Ag-Cu相图

互溶解都有一定溶解度，这种情况称为有限的固溶体.

固溶体一般是保持原来的晶体结构，溶入的原子可以取图13-7和图13-8两种位置. 图13-7表示溶入的原子(阴黑的)和溶质

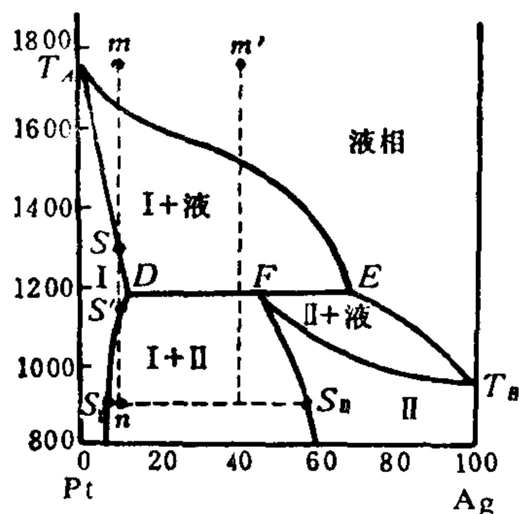


图 13-3 Pt-Ag相图

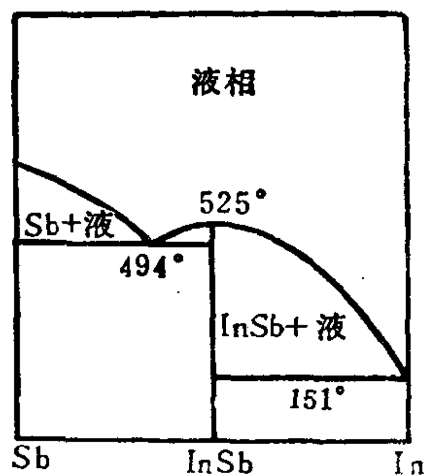


图 13-4 Sb-In相图

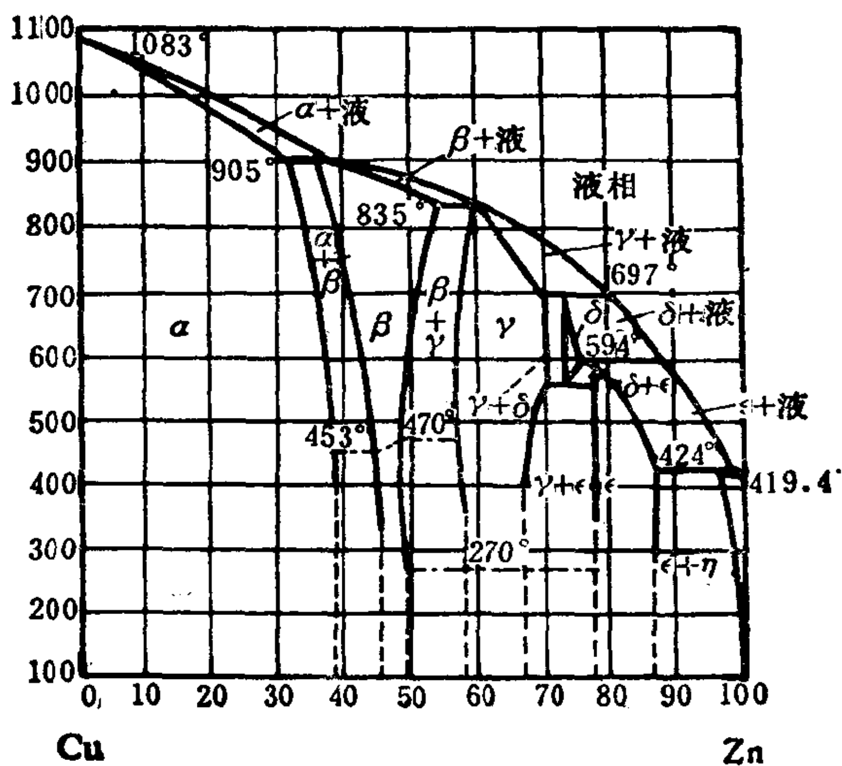


图 13-5 Cu-Zn相图

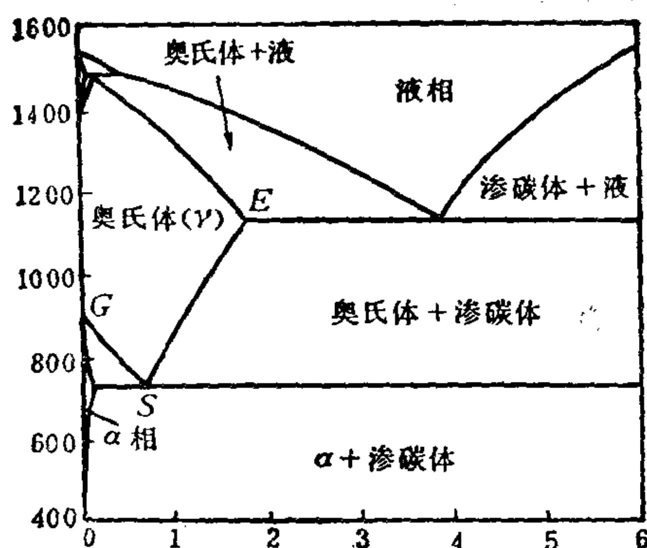


图 13-6 Fe-C相图

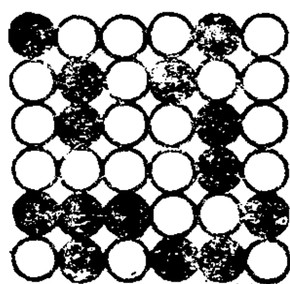


图 13-7 代位式固溶体

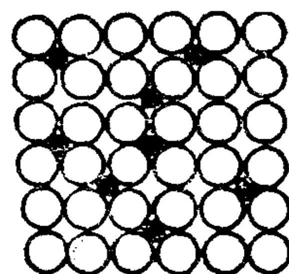


图 13-8 间隙式固溶体

的原子同列在同一晶格的格点上，一般它们在格点上的分布基本上是无规的，这种形式称为代位式固溶体。一般的固溶体多半是这种形式。图 13-8 表示溶入的原子(黑色)填入原来晶格的空隙，这种形式称为间隙式固溶体．只有溶入原子较小时才可能形成间隙式固液体，例如H、B、C、N等轻原子都能进入间隙而形成间隙式固溶体．铁碳相图中，α 和 γ 相，便是 Fe 原子的体心和面心立方晶体，其中含有少量C原子在间隙中．

固溶体基本上为金属性结合，正是由于金属结合的特点，所以固溶体才不是限于某一固定化学成分，而可以有一定的成分范围．

对形成固溶体最有影响的两个因素是：原子大小的差别和正负电性的差别.

代位式的固溶体要求两种原子的半径大小比较接近. 原子大小的不同将引起溶入原子附近的原子排列发生畸变，使得能量加高，不利于固溶体的形成. 从大量实际的固溶体的实验数据得出一条经验规律：如原子半径相差<15%，有可能形成溶解度较大的固溶体，相反，如半径差>15%，则溶解度很低，表 12-1 分析了二价元素 Be，Zn，Cd，Hg 在 Cu 和 Ag 中溶解度和原子半径差的关系. 在表中给出各原子的半径，并标明按上述规律能较多溶入 Cu 和Ag 的元素，并给出实际的溶解度.

表 13-1 原子半径和溶解度

	Cu(2.56Å)		Ag(2.88Å)	
	Be	Zn	Cd	Hg
	2.2Å	2.7Å	3.0Å	3.1Å
Cu	16.6%	38.4%	1.7%	很低（<9%）
Ag	3.5%	40.2%	42.5%	37.2%

固溶体也要求两种元素正负电性比较接近. 如果正负电性相差较大，它们便倾向于以共价键-离子键结合，而不利于形成固溶体. 例如，VI*B*族元素在金属中溶解度往往十分低. V*B*、IV*B*元素在正电性不很强的金属如 Cu、Ag 中在较高的温度尚有一定的溶解度，但在正电性更强的金属如 Li、Na、Mg 中溶解度则极低，具体数据可见表 13-2.

二、中间相

如果 A、B 两种原子只有有限的相互溶解度，在有些情况下，它们可能在一定的中间比例形成新的固体相，称为中间相. 例如 Cu-Zn 相图中的 β 相，γ 相，ε相；Fe-C 相图中的 Fe_3C 即图13.6

表 13-2 正、负电性和溶解度

Cu-P	Cu-As	Cu-Sb	Ag-Sb	
3.4%(700°C) 1.2%(300°C)	6.9%(680°C) 6.2%(300°C)	5.9%(630°C) 1.1%(210°C)	7.2%(700°C)	
Cu-Si 11.6%(831°C)	Cu-Ge 12%	Cu-Sn 9.26%	Ag-Ge 9.6%(651°C) 1.5%(270°C)	**Ag-Sn** **12.2%**
Ag-Bi 0.8%(258°C)	Li-Bi 极 低	Mg-Sb 极 低	Mg-Bi 1.13%(553°C) 随温度大大下降	
Ag-Pb 2.8%	Li-Sn Li-Pb 极低 极低 (<1%)	Ni-Pb 极 低	Mg-Sn 3.35% (560°C)	Mg-Pb 7.75% (465°C)
			随温度大大下降	

中的渗碳体；Mg-Si 相图中的 Mg_2Si，中间相包含的内容十分广泛，这里只简单介绍一些典型的中间相.

当 A,B 两种原子的正负电性差别较大时，在确定的成分(成份由化学价规律决定)形成化合物．它们以共价键或离子键结合在一起，呈现出明显的非金属性质．例如 Mg_2Si、Mg_2Ge、III-V 族化合物都是以共价结合为主，它们是重要的半导体材料．化合物的晶格排列是完全规则的，像 Mg_2Si 具有 CaF_2 结构，III-V 族化合物具有闪锌矿结构.

金属性结合的中间相成分可以有一定的变化范围，而且两种原子在格点上的排列是无规则的．Cu-Zn 系统中的 β 相，γ 相，ε 相是一类重要的典型，又称为电子化合物．休谟-饶塞里(Hume-Rotery)对比许多合金系统发现，当每个原子的平均价电子数达一定值时，均出现类似的相，如下所示：

	β	γ	ε
价电子数/原子数	3/2	21/13	7/4
结　　构	体心	复杂立方	六方密排

以 Cu-Zn 系统为例，Cu 原子有一个价电子，Zn 原子有二个价电子，容易看出 β 相，γ 相，ε 相出现的成份是符合上述规律的. 用 II、III、IVB 族元素与 Cu、Ag、Au 组成合金时，都出现 β 相、γ 相、ε 相，具有上述的平均价电子数和晶体结构.

非金属 B、C、N、H 可以和一些金属形成间隙化合物，它们具有很高的熔点，是重要的高温材料.

§ 13-2　两相平衡并存的准静态相变

前面已经指出相图分为单相和两相区. 相图的单相区直接给出各种可能存在的相，以及它们存在的限界，在这些限界之内，成分和温度的变化只引起性质的逐渐变化，但一旦跨过它的限界，就将发生向另一相的转变. 下面我们将说明，相图如何概括了这种相转变的过程，通过这个讨论也将明确两相区的涵义.

我们将以液态的凝固为例来说明相图如何概括相变过程. 各相图的上方都是高温熔融的液态，这个区域的下界称为液相线. 设想从某一个成分出发，逐渐降低温度，在相图上它的代表点即沿一竖直线下降，达到与液相线的交点时，就将开始凝固出固相. 除去图 13-1 连续固溶体的相图，其它相图的液相线都包含了两个以至更多的折线段，实际上，不同的线段只不过表示凝固出的固相不同. 为了讨论凝固过程，可以用最简单的图 13-1 形式的相图为例. 为讨论的方便，我们在图 13-9 中重新画出这一类型的相图. x 表示所讨论的样品的成分，m 表示开始时的状态，代表点沿通过 m 的竖直线下降表示降温的过程，当它与液相线相交(交点为 l_0)表示凝固的开始，这时温度为 T_1.

值得注意，非单一组分系统凝固的两个特点：

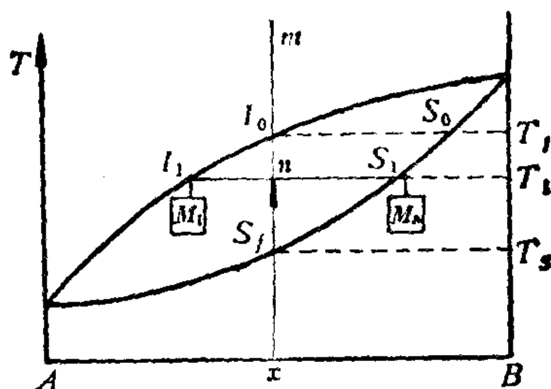


图 13-9 连续固溶体相图及其相变过程

甲 凝固温度与成分有关。这一点明显地表现在液相线上。假使凝固点与成分无关，液相线则应是一条水平的等温线。

乙 凝出的固相一般具有与液相不同的成分。图 13-9 中通过 l_0 的水平等温线与固相边界线（称为固相线）的交点 s_0 表示凝固出的固相，它显然具有与 l_0 不同的成分。

正是由于上述特点，凝固的过程是一个成分不断变化，凝固温度不断下降的过程。由于固相 s_0 含 B 较多，固相 s_0 的凝出使液相中含 B 减少，使液相的代表点向左移。在这种情况下为了继续凝固，显然温度必须下降，使液相的代表点仍保持在液相线上。换一句话说，随凝固的继续，液相的代表点应沿液相线逐渐下移。图中 l_1 表示已有一部分凝固后，液相的状态，这时凝固出的固相由同一温度固相线上 s_1 点表示。

应当知道，以上所讲相图所描述的相变实际上是指理想的准静态过程，这样的过程每一点都对应于平衡态，液固两相处于相互平衡。这种情况完全类似于蒸汽在准静态凝结过程中始终保持液体的饱和蒸汽压。由此可见，图中同一等温线与液相和固相线的交点，如 l_0 和 s_0、l_1 和 s_1 都表示相互平衡的液相和固相。特别值得注意，由于准静态过程的涵义，s_1 不仅表示在 T_1 温度由液相 l_1

所凝固出的固体，而且，整个已凝固出的固体都必须处于 s_1 状态．换一句话说，这里准静态过程意味着已凝固的固体的成分并不是不变的，而是依靠原子在固体中的扩散而不断调整以保持整个固相均匀．例如，在 T_0 温度凝固出的固体成分为 s_0，但当温度下降到 T_1 时，其成分必须改变到 s_1（当然这种理想的准静态过程最多也只能近似地实现，实际情况往往可以离此很远）．

准静态相变的讨论实际上同时也就说明了，相图中，两相平衡并存区域的涵义．例如，当温度降至图中 T_1 时，相图中我们所讨论的成分为 x 的样品的代表点为 n，按上节，这时系统实际上包含液、固两相，它们的状态就由通过 n 的等温线与液相和固相线的交点 l_1 和 s_1 决定．液相和固相的数量也可以很直接地由代表点 n 的位置得到：设令 M_{l_1}，和 M_{s_1} 表示液相和固相的数量．由于 l_1 和 s_1 的成分显然可以写成 $(x-nl_1)$ 和 $(x+ns_1)$，因此，

$$M_{l_1}(x-nl_1)+M_{s_1}(x+ns_1)=x\cdot(M_{l_1}+M_{s_1})$$

式的右方表示凝固前液相含 B 成份为 x，总数量为 $M_{l_1}+M_{s_1}$．上式化简的结果可以写成

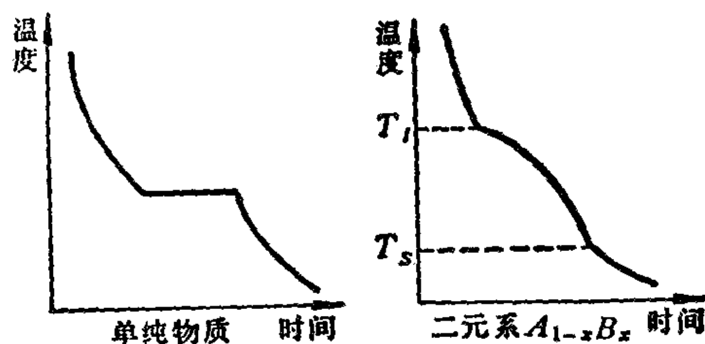
$$M_{l_1}(nl_1)=M_{s_1}(ns_1).$$

这个结果说明，可从 ns_1 和 nl_1 两个线段之比直接得到液相和固相的数量比例．这个简单而重要的结果往往形象地称为杠杆定则，因为如图 13－9 所示，把 l_1s_1 看做一杠杆，支点在 n，则液相数量 M_{l_1} 和固相数量 M_{s_1} 看作在杠杆两端的负荷，恰好保持杠杆平衡．

根据杠杆定则，从图上很明显的看到，随温度的不断下降，即代表点沿竖直线下降，固相所占比例不断增加，液相所占比例不断减少，直到与固相线的交点 s_f 处，全部成为固体，状态由 s_f 表示，温度为 T_s．

我们注意，和单纯物质的凝固不同，这里没有一个单一的凝固温度，整个凝固过程是在 T_1 到 T_s 一段温度之中完成的。图 13-10

示意地表示出，单一物质和一个两元系统在冷却凝固过程中温度随时间变化的不同特点．在单纯物质的冷却曲线上有一段恒温的时间．表示在确定凝固温度下，凝固散放潜热的过程，在两元系统中，这个散放潜热的凝固过程是在一段温度区间 T_l—T_s 之间进行的（T_s 点在实际中往往很不明显）．



（a）单纯物质　（b）二元系 $A_{1-x}B_x$

图 13-10　冷却曲线的对比

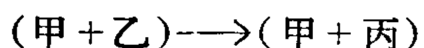
由于以上讨论的凝固过程是一个可逆的准静态变化过程，因此，固态的熔融过程也就是上述过程简单地沿相反方向进行，于是就不必另加讨论。

以上的讨论也完全适用于固相之间的转变，以及，两固相平衡并存的区域．在图 13－2 和图 13－3 中，我们画出开始为液态的 m 点不断降温过程的竖直线．与固相线的交点 s 表示完全凝为固相．当再下降至表示固溶体溶解度的边界线的交点 s' 时，开始进入 I＋II 两个固相平衡并存的区域，这时就将开始由固溶体 I 中分解出固溶体 II．随着温度下降，固溶体 II 将逐渐增加，I 和 II 的比例由杠杆定则决定．例如，当温度降低到图中 n 点时，实际系统包含 s_I 和 s_{II} 两点所表示的固溶体 I 和 II，它们的比例由 ns_{II} 和 ns_I 两线段之比所决定．

§ 13-3　三相平衡并存与共晶和包晶转变

以上的分析虽然是结合连续固溶体的相图进行的，但实际上

也适用于一般的情况. 我们注意在有几个固相的系统中，液相线分成几个折线段，每段都有相应的固相线，如图 13-2 液相线T_AE对应的固相线为T_AD，表示凝出的是固溶体 I，与液相线ET_B对应的固相线为T_BF，表示凝出的是固溶体 II，在液相线和固相线之间的区域仍表示液固两相并存区. 可以完全按照以上的讨论，根据在两相区内的代表点，分析凝固或熔融过程. 但是，在冷却到两相区的最终点时，可以产生一种新的情况. 我们注意，在多固相的系统中，液固两相区的下界包含一段水平等温线，(如图13-2和图13-3中的DE线). 如果像图 13-2 和图 13-3 中的开始状态为m的过程，通过液固两相区最后达到固相线上s点，则情况完全和前节一样. 但是如果像两图中所标出开始状态为m'的情形，最后不是达到固相线而是落在下图的水平线上，那末，就将出现一种前节所未包括的情况. 在这种情况下，虽然已经通过液固两相区，但是由杠杆定则可以看到，液相和固相仍然都还存在. 另外，还可以看到，这种水平底线的特点是它的上下都是两相区，两个两相区有一个相是共同的. 设想水平线上面的两相区是(甲+乙)，水平线下面的两相区是(甲+丙)，那末在水平线上必须发生



(甲+乙)⟶(甲+丙)

的变化. 但是在准静态变化中，乙不能突然消失，或丙不能突然出现，因此，在水平线上，显然将出现甲、乙、丙三相平衡并存的情况，通过相对数量的变化，乙逐渐减少，丙逐渐增加，最后只剩下(甲+丙).

这种变化过程分为两种具有不同特点的类型. 我们注意，到达水平底线时的液相是两个液相线的交点，如图 13-2 和图 13-3 中E点. 我们可以把液相线各段分为随x增加而下降或上升两种情况，如果，相交的液相线属于相反的情形产生所谓共晶型转变；如果，相交的液相属相同的情形则产生所谓包晶型的转变. 图

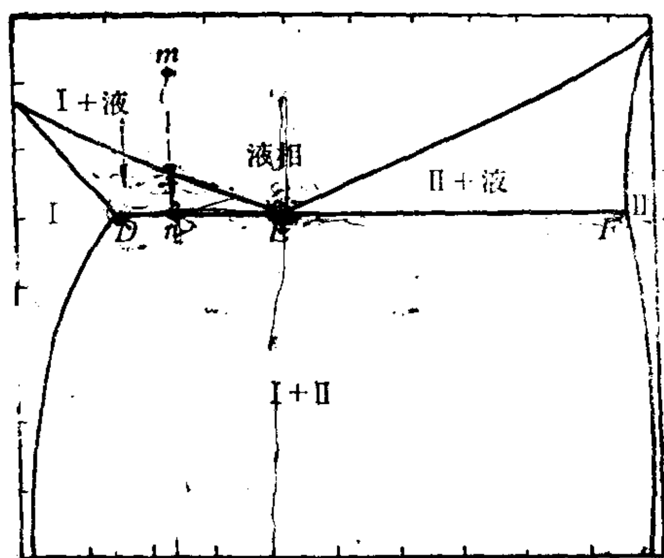


图 13-11 共晶转变

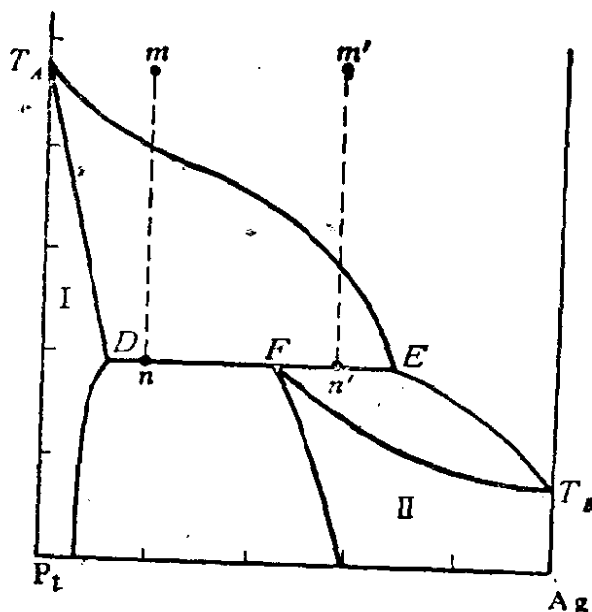


图 13-12 包晶转变

13-2 表示共晶型的典型相图，图 13-3 表示包晶型的典型相图.

先讨论共晶转变. 为便利起见，我们把图 13-2 重新画在图 13-11中. 当凝固进行到图示水平底线上 n 点时，系统分为液相 E 和固相 D，它们的比例由线段 nD 与 nE 之比决定. 这时，设想如再凝固出固相 D，结果将使液相移向右，因而将会凝出新的固相 F. 在准静态的变化过程中，实际上，虽然液相将保持在 E 点，同时凝固出 D 和 F 两固相. 既然液相成分保持在 E 按照杠杆定则，固相 D 和 F 必须按固定的比例 $EF:DE$ 从液相凝固出来. 这个过程将一直继续到，液相全部都分解为固相 D 和 F，这时系统就开始进入水平底线以下两固相平衡共存的区域(I+II). E 的成分称为共晶成份. 显然，如果原来的溶液就是共晶成分的，那末，全部凝固过程都将在 E 点发生，凝固在一个确定温度下完成(共晶温度)，而且这个凝固温度和其它成分的凝固比较，是一个相对极小点. 共晶凝固的上述特点，以及由于共晶转变形成特别细密的晶粒组织，使它在技术上有特殊重要意义.

现在再结合图 13－12 的 Pt－Ag 相图讨论包晶转变．在包晶转变开始时，系统包含固相 D 和液相 E．首先我们注意到，由于两固相 D 和 F 都在液相 E 的一边，无论单独凝固出 D 或 F，或同时凝出 D 和 F，都不能保持液相在液相线上 E 点．所以保持 D、E、F 三相平衡的准静态凝固过程必须是液相 E 和固相 D 按固定比例（杠杆定则）$DF:EF$ 减少而形成新出现的固相 F．这个过程不断进行到液相 E 或者固相 D 全部消失，究竟是哪一种情形，决定于原来样品的成分．如果像图中开始状态为 m 的情形，它的成份在 F 点左边，与水平底线相交在 DF 段上的 n 点，包晶转变的结果是 D 和 F 两固相，比例为 $nF:nD$；如果，是开始状态为 m' 的情形，成分在 F 的右方，与水平底线交在 FE 段上的 n' 点，包晶转变的结果剩下液相 E 和固相 F，比例为 $n'F:n'E$．F 点的成分称为包晶成分，具有这种成分的材料经过包晶转变以后，得到的是单一的固相 F．在这种转变的过程中，原来已形成的晶体 D，它外层将首先与液相反应，形成新相 F，包在原来晶体上面，因而称包晶转变．

上述这种通过三相共存的恒温凝固过程，也可在冷却曲线中很明显地显示出来．图13-13 表示包含共晶转变的冷却曲线；图 13-13 中（a），（b）两图分别代表两种不同的成分，（a）图的成分更

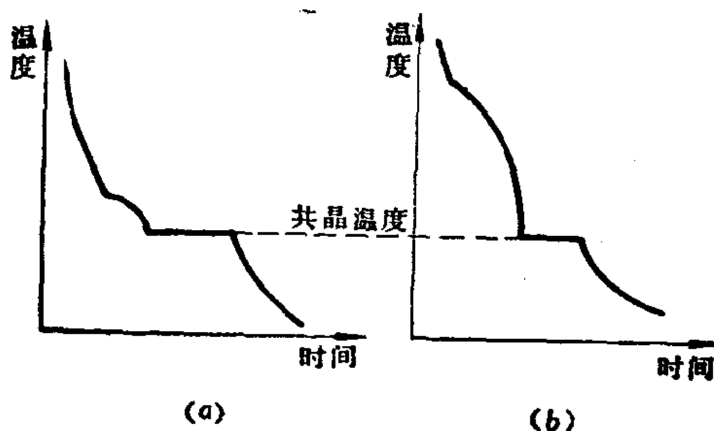


图 13-13　包含共晶转变的冷却曲线

接近共晶成分；水平部分表示在恒温下进行的共晶转变.

固相之间也可以发生完全类似于共晶转变和包晶转变的相变，称为共析转变和包析(*Peritectoid*)转变。在铁碳相图(图13-6)上，我们看到 s 点的情况完全类似于以上讨论的共晶点，在这一点，γ 铁(称奥氏体)同时为解分体心立方结构的 α 铁以及化合物 Fe_3C. 这是实际中共析转变最重要的例子，对于钢材的热处理有极重要的意义.

§ 13-4　相转变过程的实例

为了具体了解上两节讨论的内容，我们以铁碳相图13-6为例，扼要说明，从高温熔融态凝固冷却所发生的典型的相转变过程. 这里我们限于缓慢冷却，接近准静态的过程.

由前两节讨论可知，如果含碳成分低于图中 E 点(碳<1.7%)，则从液态的凝固中首先将得到 γ 相(奥氏体)晶体，由于，结晶总是环绕许多不同核心进行，实际得到的将是许多 γ 相晶粒组成的多晶. 如果，含碳超过 E 点成分，而低于 C 点成分时，则在达到共晶温度1130°C时，一部分已凝固为 γ 相的晶粒，剩余仍有 C 点所代表的共晶成分液体. 这时将发生共晶转变，同时，凝固出化合物 Fe_3C 和 $'\gamma$ 铁，它们形成细密交织的典型共晶组织. 如果，成分接近 C，则主要是共晶组织，其中分布着一些 γ 铁晶体. 有时把 E 点成分作为分界线，把含碳更多的称为铸铁，因为，最后包含一段共晶转变，适于铸造；含碳比 E 低的则称为钢，其中不包含 Fe_3C 和 γ 铁的共晶组织（由于含较多的化合物 Fe_3C 时缺乏韧性).

低于 E 成分的钢又按其含碳成分比共析点 S 低或高分别称为亚共析和过共析钢. 从相图中看到，亚共析钢由 γ 相降温，最后将到达到 GS 线. 这时将开始生成含碳很少的 α 相晶体，使 γ 相中含碳增加，最后达到共析点 S. 在 S 点，γ 相发生共析转变，每

一个γ晶粒都转变为由片状的Fe_3C和αFe细密交织的共析组织，称为珠光体. 过共析钢，由γ相降温将达到SE线，开始在边界生成Fe_3C晶体，使γ相中碳减少，最后也是达到共析点，发生共析转变，成为珠光体.

§ 13-5 固溶体的混合熵和自由能

为什么一种材料在某些条件下为单相，在另一些条件下分解为两相的混合，为什么不同的材料具有各种不同的相图，是什么内在的原因促使相变发生，我们在以下几节中将根据统计物理学的原理，进一步讨论相图的理论基础，就可以答复这些问题. 这一节首先着重讨论固溶体的自由能.

一、能量函数的两种情况

设想由A、B形成各种成分的固溶体$A_{(1-c)}B_c$，c表示B原子所占的分数. 我们考虑克原子自由能

$$F=U-TS.$$

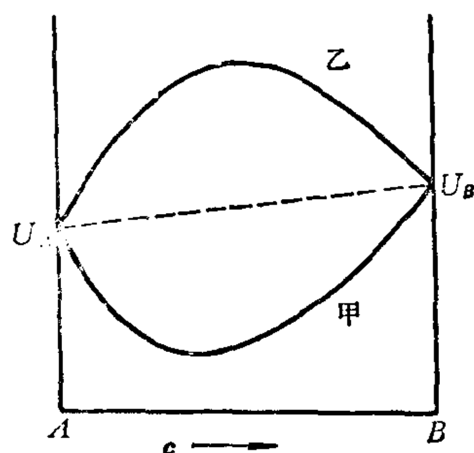


图 13-14 能量函数的两种情况

能量函数U直接反映了两种原子相互结合的作用，定量地来确定U作为成分的函数是一个十分复杂的问题. 但是，对我们的一般讨论来讲，最主要的是区分两种情况：

甲 A和B两种原子有相互结合的倾向. 也就是说，A和B形成固溶体，比分别为纯A和纯B能量更低.

乙 两种原子不倾向于结合. 纯A和纯B晶体比形成固溶体能量更低.

甲、乙两种情况的能量函数U可以示意地分别用图 13-14 中的曲线甲和乙表示，图中U_A和U_B分别表示纯A和纯B的摩尔

能量．对于成分 c 的固溶体，如果完全分解为纯 A 和纯 B 晶体，那么能量显然就等于

$$U=cU_B+(1-c)U_A$$

也就是图中以虚线画出的联结 U_A 和 U_B 的直线．甲、乙两曲线分别在虚线的下面和上面，正是表现了两种原子倾向于结合和不结合的情况．

当然图中甲、乙两曲线的具体形状只是一般地表示，甲、乙两曲线凸凹程度愈显著，离虚线愈远，结合或者反结合的倾向愈强．为了更为具体起见，也往往采取一个简单模型讨论这种结合作用．其中假设，原子间的结合作用主要来自近邻之间的相互作用．如令 $\varphi_{AA},\varphi_{BB},\varphi_{AB}$ 分别表示相邻的 A-A，B-B，　B 原子的相互作用能，并假设为简单格子，配位数为 z，则在一摩　的 $A_{(1-c)}B_c$ 中有 $N(1-c)$ 个 A 原子，它的近邻平均有 $z(1-c)$ 为 A 原子，Zc 为 B 原子，故 A 原子与近邻的相互作用能为

$$\frac{1}{2}N(1-c)[z(1-c)\varphi_{AA}+zc\varphi_{AB}],$$

同样，可写出 Nc 个 B 原子与近邻的相互作用能

$$\frac{1}{2}Nc[z(1-c)\varphi_{AB}+zc\varphi_{BB}]$$

两式相加可以写成

$$U=\frac{1}{2}N(1-c)\ z\varphi_{AA}+\frac{1}{2}Ncz\varphi_{BB}$$

$$+(1-c)cNz\left[\varphi_{AB}-\frac{1}{2}(\varphi_{AA}+\varphi_{BB})\right]$$

前两项表示分解成为纯 A 和纯 B 的能量，所以，倾向于结合或不结合决定于最后一项为正值或负值：

$$\varphi_{AB}-\frac{1}{2}(\varphi_{AA}+\varphi_{BB})\begin{cases}<0 & \text{倾向结合}\\>0 & \text{倾向于不结合}\end{cases}$$

用这个模型得到的能量函数，是 c 的二项式，图线为一抛物线，因

此将具有大体如图 13-14 中所示的形状.

二、混合熵

我们知道,熵可以一般地表示为

$$S=k'_B \ln W$$

W 代表宏观态中包含微观状态的总数. 一般固体的熵来自晶格振动所引起的各种量子态. 但是在固溶体中, 还另外由于两种原子在格点上的无规分布引起一定的附加熵称为混合熵. Nc 个 B 原子和 $N(1-c)$ 个 A 原子无规排列在 N 个格点上共包含了

$$W_{几何}=\frac{N!}{(Nc)!(N(1-c))!}$$

种不同的排列方式. 如果, 近似认为晶格振动的情况不变, 那末, 每一种排列方式, 系统都具有和纯物质相同的振动的微观态数目,用 $W_{热}$ 表示,这样,由于无规排列,

$$W=W_{几何}\times W_{热}.$$

从而使熵成为

$$S=k_B \ln W_{热}+k_B \ln W_{几何}.$$

后一项即由于无规排列引起附加的混合熵. 可以用斯特令公式, 把混合熵化简如下:

$$\begin{aligned}S_{混合}&=k_B \ln\frac{N!}{(Nc)!(N(1-c))!}\\&=k_B[N\ln N-N-Nc\ln Nc+Nc-N(1-c)\\&\qquad \ln N(1-c)+N(1-c)]\\&=-N[c\ln c+(1-c)\ln(1-c)]\end{aligned}$$

我们注意,由于 c 和 $(1-c)$ 小于 1,因此,上式实际上为正值.

三、自由能

综合以上则自由能可以写成:

$$F=(U-TS_{热})-TS_{混合}.$$

其中括号内第一项作为 c 的函数将基本上具有以上所讨论能量函

数的形状．我们在图 13-15 中，分别针对甲、乙两种情况，示意地画出 $U-TS_{热}$，$-TS_{混合}$ 的形状，以及把它们相加所得 F 的图线．

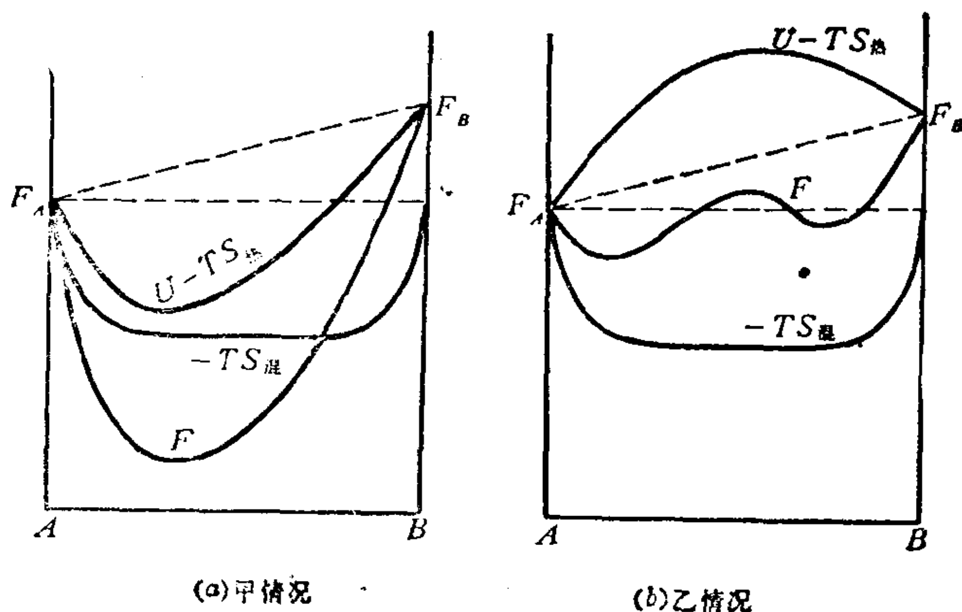


图 13-15 自由能曲线．

我们注意，甲和乙的自由能图线具有很不同的形状．在甲的情形，$U-TS_{热}$ 和 U 相仿为一向下凸的曲线，$-TS_{混合}$ 同样为一向下凸出的曲线，因此，最后 F 曲线仍为一向下凸的曲线．乙的图线具有复杂的形状，在两边具有两个极小值，中部则向上凸出形成驼峰．这种特点的出现是由于

$$\frac{d(TS_{混合})}{dc}=-K_BT\ln\frac{c}{1-c}.$$

在两端 $c=1$ 和 $c=0$ 处，上式的绝对值趋于无穷，这样虽然 $U-TS_{热}$ 曲线，是向上凸的，F 的曲线在两端却是向下弯的，中央才是向上凸的，从而产生了两边的两个极小值．

§ 13-6 有限和连续固溶体

上节所得到的两种不同类型的自由能图线可以说明，为什么

会有连续固溶体和有限固溶体的区分，以及为什么在一定条件下二元系将分解为两相的混合物.

有限固溶体和连续固溶体的区别就在于前者在某些成分下分解为两相的混合物. 根据热力学的原理，这表示两相并存的状态比之单相固溶体自由能更低. 因此，我们首先分析一下，两相并存状态的自由能.

根据自由能图线，用图解的方式可以很容易找出成分 c 的样品分解成为任意两相 P 和 Q 时的自由能. 我们把上节甲、乙二种情况的自由能图线重新画在图 13-16 中，在自由能曲线上标出了

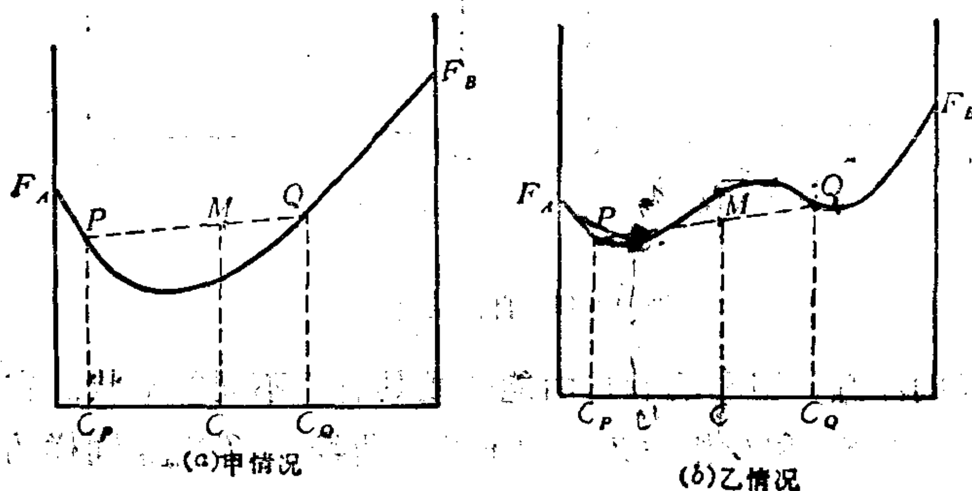


图 13-16　自由能曲线.

任意成分的两相 P 和 Q. 下面我们证明，PQ 联线在成分 c 处(即图中 M 点)的纵坐标就是成分为 c 的样品分解为 P、Q 两相时的自由能. 根据杠杆定则，P 相和 Q 相的数量之比由 $(c_Q-c):(c-c_P)$ 决定，由于总量为一克原子，所以，两相的克原子数为

$$P\text{相}:\frac{c_Q-c}{c_Q-c_P}\qquad Q\text{相}:\frac{c-c_P}{c_Q-c_P}$$

因此，成分 c 的样品分解为 P、Q 两相时，自由能可以一般地写成.

$$F(c)=\left(\frac{c_Q-c}{c_Q-c_P}\right)F_P+\left(\frac{c-c_P}{c_Q-c_P}\right)F_Q$$

可以看出函数 $F(c)$为一直线方程，而且，在 $c=c_Q$ 时，$F=F_Q$，$c=c_P$ 时，$F=F_P$. 表明 $F(c)$就是通过 P、Q 两点的联线的方程，所以从图上可以直接由 M 点的纵坐标读出成分为 c 的样品分解成 P、Q 时的自由能.

很显然，如果曲线如甲，是全部下凸的，任意 P、Q 两点的联线都高于曲线，换一句话说，由曲线所代表的单相固溶体永远比分解为两相自由能更低. 在这种情况下，任何成分都将取单相固溶体形式，这当然便是连续固溶体的情形. 但是在曲线乙的情况下，部分是上凸的，则适当的两点 P、Q 的联线可以部分或全部在曲线之下，在这种情况下，就会发生分解为两相的情形. 低于曲线的联线可以是多种多样的，但是很明显，最低的联线将是曲线两个下凸部分之间的公切线，如图 13-17 所示. 在乙的情况，对于两公切点 P 和 Q 之间的成分，自由能最低的状态是 P 和 Q 所代表的两相的混合物. 正如前面讲解相图时指出，在两相区，固体将分解为相互平衡的两相，即这里的 P 和 Q. 在 P 之左和 Q 之右的成分则为单相的固溶体. 这种情况，显然完全对应于有限固溶体的情况，自由能图线的公切线的切点，给出了 A 和 B 固溶体的溶解度. 我们注意公切线的条件要求.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial c}\right)_P=\left(\frac{\partial F}{\partial c}\right)_Q=\frac{F_Q-F_P}{c_Q-c_P}$$

这个式子表明了相变平衡的条件——二相化学势相等.

以上的讨论实际上假设在 A 和 B 之间可以形成成分连续变化的固溶体，这种设想只有当 A 和 B 具有相似的晶格结构才可能. 假使 A 和 B 结构不同，必须同时考虑按照这两种结构所形成的各种成分的固溶体，这样将得到如图 13-18 所示的两条自由能曲线. 在这种情况下，无论自由能曲线具有怎样的形状，都将存在一定的公切线. 所以，A、B 两种晶体如果结构不同，必然将形成有限固溶体.

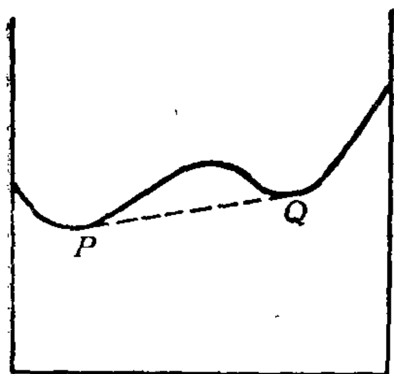


图 13-17 两相混合的自由能.

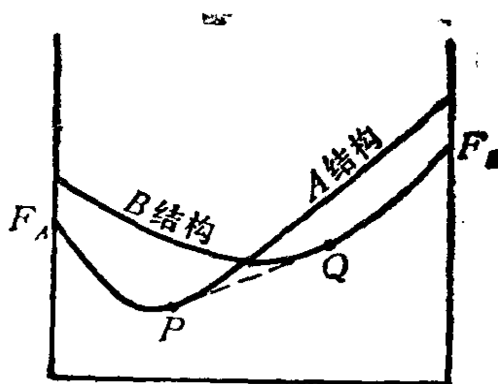


图 13-18 结构不同的两种晶体组成固溶体的自由能.

§13-7 高温熔化和共晶相图

在足够高的温度，一般都会发生固态到液态的相变，这表明，在较低的温度，液态自由能高于固态，而在高温度，液态自由能将降到固态以下. 这个事实可以这样解释：固态原子保持规则的晶格排列，使原子之间的结合最紧密有效，因此，内能U比液态为低，另一方面，液态原子的无规性使液态具有更高的熵. 自由能函数

$$F=U-TS$$

在低温度趋于U，所以在较低的温度，固态的自由能比液态低. 随着T增加，TS项愈来愈重要，由于液态的S更大，所以在足够高的温度，液态的自由能将反而比固态为低.

根据液态自由能，随温度的提高，相对于固态的自由能将不断下降的事实，可以说明相图中固-液相变的基本特点. 我们将以Ag-Cu系统的简单有限固溶体的共晶相图为例. 在图13-19中，示意地表示出液态自由能随温度的提高相对于固态自由能不断下降（T_1、T_2、T_3…表示由低到高几个不同温度的液态自由能曲线）. 我们看到在低温度T_1，液态自由能全部在固态之上，所以，各种成分均为固态，相当于图13-20中相对应的相图在共晶温度以下的情况. 在T_2温度，液态自由能曲线正好下降到与固态自由

能的公切线 PQ 相切，这时液相 E 和固相 P、Q 处在同一公切线上，化学势相等，表示它们为三个平衡共存的相. 所以 T_2 正是相图中的共晶温度. 在更高一些的温度 T_3，可以在固态自由能曲线和液态自由能曲线间作两条公切线 ST 和 UV 如 13-19 所示. 这表明在 T 到 U 的成分，将以单独的液相存在，而在 ST 和 UV 两段成分内，都将是液相和一个固相并存的情形. 这种情况正好和图 13-20相图中共晶温度以上的情况相对应，相互的对应关系，已用相同的字母具体标在相图上. 在更高的温度 T_4，液态自由能曲线

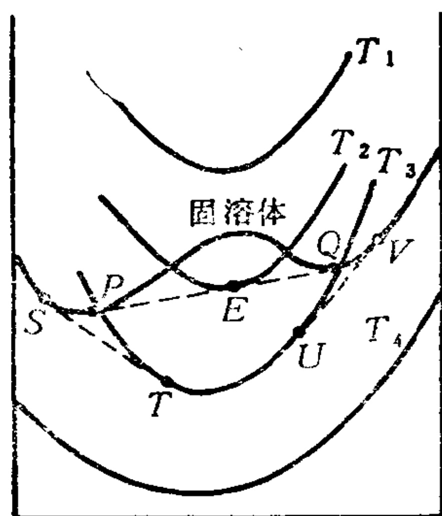


图 13-19　液态自由能随温度升高相对固态自由能的变化.

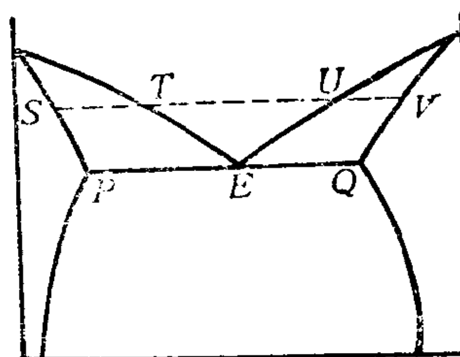


图 13-20　与 13-19 图相对应的相图.

已下降到全部在固态自由能曲线之下，对应于相图上方各成分都是熔融状态的高温部分.

习　　题

第一章　习　　题

1.1. 如果将等体积球分别排成下列结构，设 x 表示刚球所占体积与总体积之比，证明

结构	x
简单立方	$\pi/6\approx0.52$
体心立方	$\sqrt{3}\pi/8\approx0.68$
面心立方	$\sqrt{2}\pi/6\approx0.74$
六方密排	$\sqrt{2}\pi/6\approx0.74$
金刚石	$\sqrt{3}\pi/16\approx0.34$

1.2. 试证六方密排密堆积结构中 $\dfrac{c}{a}=\left(\dfrac{8}{3}\right)^{1/2}\approx1.633$.

1.3 证明：体心立方晶格的倒格子是面心立方；面心立方晶格的倒格子是体心立方.

1.4. 证明：倒格子原胞的体积为 $(2\pi)^3/v_c$，其中 v_c 为正格子原胞的体积.

1.5. 证明倒格子矢量 $\boldsymbol{G}=h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3$ 垂直于密勒指数为 $(h_1h_2h_3)$ 的晶面系.

1.6 对于简单立方晶格，证明密勒指数为 (h,k,l) 的晶面系，面间距 d 满足：

$$d^2=a^2/h^2+k^2+l^2$$

其中 a 为立方边长.

1.7. 写出体心立方和面心立方晶格结构的金属中，最近邻和次近邻的原子数. 若立方边长为 a，写出最近邻和次近邻的原子间距.

1.8. 画出体心立方和面心立方晶格结构的金属在(100)，(110)，(111)面上的原子排列.

1.9. 指出立方晶格(111)面与(110)面，(111)面与 $(1\bar{1}0)$ 面的交线的晶

向。

1.10. 找出立方体中保持 x 轴不变的所有对称操作，并指出它们中任意两个操作乘积的结果。

1.11. 证明六角晶体的介电常数张量为

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix}$$

1.12. 比较面心立方晶格、金刚石晶格、闪锌矿晶格，NaCl 晶格的晶系、布拉伐格子、平移群、点群、空间群。

第二章 习 题

2.1. 证明两种一价离子组成的一维晶格的马德隆常数为

$$\alpha = 2\ln 2$$

2.2. 讨论使离子电荷加倍所引起的对 NaCl 晶格常数及结合能的影响。(排斥势看作不变)

2.3. 若一晶体的相互作用能可以表示为

$$U(r) = -\frac{\alpha}{r^m} + \frac{\beta}{r^n}$$

试求 (1) 平衡间距 r_0

(2) 结合能 W(单个原子的)

(3) 体弹性模量

(4) 若取 $m=2, n=10, r_0=3\ \text{Å}, W=4\ \text{eV}$

求 α, β 值。

2.4. 经过 sp^3 杂化后形成的共价键，其方向沿立方体的四条对角线，求共价键之间的夹角。

2.5. 假设 III-V 族化合物中，III 族、V 族原子都是电中性的 ($q^*=0$)，求出其电离度 f_i。

2.6. 用林纳德一琼斯势计算 Ne 在体心立方和面心立方结构中的结合能之比值。

2.7. 对于 H_2，从气体的测量得到的林纳德-琼斯势参数为 $\varepsilon=50\times 10^{-23}$ J，$\sigma=2.96$ Å，计算 H_2 结合成面心立方固体分子氢时的结合能（以千焦

尔每摩尔为单位)，每个氢分子可当做球形来处理。结合能的实验值为 0.751 kJ/mol，试与计算值进行比较。

第三章　习　题

3.1. 已知一维单原子链，其中第 j 个格波，在第 n 个格点引起的位移 μ_{nj} 为

$$\mu_{nj}=a_j\sin(\omega_j t+naq_j+\delta_j)$$

δ_j 为任意位相因子。并已知在较高温度下每个格波的平均能量为 kT，具体计算每个原子的平方平均位移。

3.2. 讨论 N 个原胞的一维双原子链(相邻原子间距为 a)，其 $2N$个格波解，当 $M=m$ 时与一维单原子链的结果一一对应.

3.3. 考虑一双原子链的晶格振动，链上最近邻原子间的力常数交错地等于 c 和 $10c$。令两种原子的质量相等，并且最近邻的间距是 $a/2$，试求在 $k=0$ 和 $k=\frac{\pi}{a}$处的 $\omega(k)$。并粗略画出色散关系。本题模拟双原子分子晶体，如 H_2。

3.4. 考虑一个全同原子组成的平面方格子，用 $u_{l,m}$ 记第 l 行，第 m 列的原子垂直于格平面的位移，每个原子质量为M，最近邻原子的力常数为 c。

(a) 证明运动方程为：

$$M\left(\frac{d^2u_{l,m}}{dt^2}\right)=c[(u_{l+1,m}+u_{l-1,m}-2u_{l,m})+(u_{l,m+1}+u_{l,m-1}-2u_{l,m})]$$

(b) 设解的形式为

$$u_{l,m}=u(0)\exp[i(lk_xa+mk_ya-\omega t)]$$

这里 a 是最近邻原子的间距，证明运动方程是可以满足的，如果

$$\omega^2M=2c(2-\cos k_xa-\cos k_ya)$$

这就是问题的色散关系。

(c) 证明独立解存在的 k 空间区域是一个边长为$\frac{2\pi}{a}$的正方形，这就是平方格子的第1布里渊区。构出 $k=k_x$，而 $k_y=0$ 时，和 $k_x=k_y$ 时的 ω-k

图.

(*d*) 对于 $k_a \ll 1$，证明

$$\omega=\left(\frac{ca^2}{M}\right)^{1/2}(k_x^2+k_y^2)^{1/2}=(ca^2/M)^{1/2}k$$

3.5. 已知 NaCl 晶体平均每对离子的相互作用能为

$$U(r)=-\alpha q^2/r+\beta/r^n$$

其中马德隆常数 $\alpha=1.75$，$n=9$，平衡离子间距 $r_0=2.82$ Å.

(1) 试求离子在平衡位置附近的振动频率。

(2) 计算与该频率相当的电磁波的波长，并与 NaCl 红外吸收频率的测量值 61 μ 进行比较.

3.6 求出一维单原子链的频率分布函数 $\rho(\omega)$.

3.7. 设三维晶格的光学振动在 $q=0$ 附近的长波极限有

$$\omega(q)=\omega_0-Aq^2$$

求证：频率分布函数为

$$f(\omega)=\begin{cases} V\dfrac{2\pi}{A^{3/2}}(\omega_0-\omega)^{1/2}, & \omega<\omega_0. \\ =0 & ,\ \omega>\omega_0 \end{cases}$$

3.8. 有 N 个相同原子组成面积为 S 的二维晶格，在德拜近似下计算比热，并论述在低温极限比热正比于 T^2.

3.9. 写出量子谐振子系统的自由能，证明在经典极限，自由能为

$$F\cong U_0+k_BT\sum_q \ln\left(\frac{h\omega_q}{k_BT}\right)$$

3.10 设晶体中每个振子的零点振动能 $\frac{1}{2}h\omega$，试用德拜模型求晶体的零点振动能.

3.11 一维复式格子 $m=5\times1.67\times10^{-24}$ g，$\frac{M}{m}=4$，$\beta=1.5\times10^1$ N/m (即 1.5×10^4 dyn/cm)，求：

(1) 光学波 ω_{max}^o，ω_{min}^o，声学波 ω_{max}^A.

(2) 相应声子能量是多少电子伏.

(3) 在 300 K 时的平均声子数.

(4) 与 ω_{max}^o 相对应的电磁波波长在什么波段.

第四章 习 题

4.1 根据 $k=\pm\frac{\pi}{a}$ 状态简併微扰结果，求出与 E_+、E_- 对应的本征态波函数 ψ_+、ψ_-。说明它们都代表驻波，并比较两个电子云分布（即 $|\psi|^2$），说明能隙的来源。假设（$V_n=V_n^*$）。

4.2 写出一维近自由电子近似，第 n 个能带（$n=1,2,3$）中，简约波数 $\frac{\pi}{2a}$ 的 0 级波函数。

4.3 电子周期场的势能函数为

$$V(x)=\begin{cases}\frac{1}{2}m\omega^2[b^2-(x-na)^2], & 当\ na-b\leqslant x\leqslant na+b\\ 0 & ,当(n-1)a+b\leqslant x\leqslant na-b\end{cases}$$

其中 $a=4b$，ω 为常数

(1) 试画出此势能曲线，并求其平均值。

(2) 用近自由电子近似模型求出晶体的第一个及第二个带隙宽度。

4.4 用紧束缚近似求出面心立方晶格和体心立方晶格 s 态原子能级相对应的能带 $E^s(k)$ 函数。

4.5 用 $|n\rangle$ 表示一维晶格第 n 个格点的 s 态，在只计入近邻作用的紧束缚近似下，写出矩阵元 $\langle m|H|n\rangle$ 的表达式。

4.6 由相同原子组成的一维原子链，每个原胞中有两个原子，原胞长度为 a，原胞内两个原子的相对距离为 b：

(1) 根据紧束缚近似，只计入近邻相互作用，写出原子 s 态相对应的晶体波函数的形式。

(2) 求出相应能带的 $E(k)$ 函数

4.7 有一一维单原子链，间距为 a，总长度为 Na。

(1) 用紧束缚近似方法求出与原子 s 态能级对应的能带的 $E(k)$ 函数；

(2) 求出其能态密度函数的表达式；

(3) 若每个原子 s 态上只有一个电子，求 $T=0$K时的费米能级 E_F^0 及 E_F^0 处的能态密度。

4.8 (1) 证明一个简单正方晶格在第一布里渊区顶角上一个自由电子

的动能比该区一边中点大 2 倍。

(2) 对一个简单立方晶格，在第一布里渊区顶角上一个自由电子的动能比该区面心上大多少？

(3) 说明(2)的结果对 2 价金属的电导有什么影响。

4.9 半金属交迭的能带为

$$E_1(k)=E_1(0)-\frac{\hbar^2k^2}{2m_1},\ m_1=0.18\ m$$

$$E_2(k)=E_2(k_0)+\frac{\hbar^2}{2m_2}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)^2, m_2=0.06\ m$$

其中 $E_1(0)$为带 1 的带顶，$E_2(\boldsymbol{k}_0)$为带 2 的带底，交迭部分 $E_1(0)-E_2(\boldsymbol{k}_0)=0.1$ eV．由于能带交迭，能带 1 中的部份电子转移到带 2，而在带 1 中形成空穴，讨论 $T=0$ K 时的费米能级。

4.10 向铜中掺锌，一些铜原子将被锌原子所取代．采用自由电子模型，求锌原子与铜原子之比为什么值时，费米球与第一布里渊区边界相接触？(铜是面心立方晶格，单价，锌是二价)

4.11 三维简单立方晶格，立方原胞边长为 a，试用简约布里渊区表示自由电子能量．定性画出沿 ΓX 轴与六个近邻倒格点相对应的自由电子 $E(\boldsymbol{k})$ 函数

4.12 设有二维正方晶格，晶体势场为

$$U(x,y)=-4U\cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right)\cos\left(\frac{2\pi}{a}y\right)$$

用近自由电子近似的微扰论，近似求出布里渊区顶角$\left(\frac{\pi}{a},\ \frac{\pi}{a}\right)$处的能隙。

4.13 证明面心立方晶体的 s 带紧束缚近似下的 $E(\boldsymbol{k})$函数，在沿着布里渊区几个主对称轴方向，可以约化成以下形式

(i) 沿 ΓX $\left(k_y=k_z=0,\ k_x=\mu\frac{2\pi}{a}, 0\leqslant\mu\leqslant1\right)$

$$E=\varepsilon_s-\beta-4\gamma(1+2\cos\mu\pi)$$

(ii) 沿 ΓL $\left(k_x=k_y=k_z=\mu\frac{2\pi}{a},\ 0\leqslant\mu\leqslant\frac{1}{2}\right)$

$$E=\varepsilon_s-\beta-12\gamma\cos^2\mu\pi$$

(iii) 沿 ΓK $\left(k_z=0, k_x=k_y=\mu\dfrac{2\pi}{a},\ 0\leqslant\mu\leqslant\dfrac{3}{4}\right)$

$$E=\varepsilon_s-\beta-4\gamma(\cos^2\mu\pi+2\cos\mu\pi)$$

(iV) 沿 ΓW $\Big(k_z=0,\ k_x=\mu 2\pi/a,\ k_y=\dfrac{1}{2}\mu 2\pi/a,$

$$0\leqslant\mu\leqslant1\Big)$$

$$E=\varepsilon_s-\beta-4\gamma\Big(\cos\mu\pi+\cos\frac{1}{2}\mu\pi$$

$$+\cos\mu\pi-\cos\frac{1}{2}\mu\pi\Big)$$

第五章　习　　题

5.1．设有一维晶体的电子能带可以写成

$$E(k)=\frac{\hbar^2}{ma^2}\left(\frac{7}{8}-\cos ka+\frac{1}{8}\cos 2ka\right)$$

其中 a 是晶格常数．试求：

1）电子在波矢 k 状态的速度；

2）能带底部和顶部的有效质量．

5.2．晶格常数为 2.5 Å 的一维晶格，当外加 10^2V/m 和 10^7V/m 电场时，试分别估算电子自能带底运动到能带顶所需要的时间．

5.3．试证在磁场中运动的布洛赫电子，在 k 空间中轨迹面积 S_n 和在 r 空间的轨迹面积 A_n 之间的关系为

$$A_n=\left(\frac{\hbar c}{qB}\right)^2 S_n$$

5.4．(1) 根据自由电子模型计算钾的德·哈斯-范·阿尔芬效应的周期 $\Delta\left(\dfrac{1}{B}\right)$

(2) 对于$B=1$T，在其实空间中电子运动轨迹的面积有多大？

5.5．设电子等能面为椭球，

$$E(k)=\frac{\hbar^2k_1^2}{2m_1}+\frac{\hbar^2k_2^2}{2m_2}+\frac{\hbar^2k_3^2}{2m_3}$$

而外加磁场 B 相对于椭球主轴方向余弦为 α,β,γ

(1) 写出电子的准经典运动方程；

(2) 证明电子绕磁场回转频率为

$$\tilde{\omega}=\frac{qB}{m^*}\qquad 其中\ m^*=\left(\frac{m_1\alpha^2+m_2\beta^2+m_3\gamma^2}{m_1\cdot m_2\cdot m_3}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

5.6. 若已知 $E(\boldsymbol{k})=Ak^2+c(k_xk_y+k_yk_z+k_zk_x)$，导出 $\boldsymbol{k}=0$ 点上的有效质量张量，并找出主轴方向.

第六章　习　　题

6.1. He^3 的自旋为1/2，是费米子. 液体 He^3 在绝对零度附近的密度为 $0.081gcm^{-3}$. 计算费米能 E_F 和费米温度 T_F.

6.2. 在低温下金属钾的摩尔电子热容的实验结果为 $C_e=2.08\,T$ mJ/mol·K. 在自由电子气模型下估算钾的费米温度 T_F 和费米面上的能态密度 $N(E_F)$.

6.3. 若把银看成具有球形费米面的单价金属，计算以下各量：

(1) 费米能和费米温度

(2) 费米球半径

(3) 费米速度

(4) 费米球面的横截面积

(5) 在室温及低温时电子的平均自由程.

银的密度 $=10.5\ gcm^{-3}$

原子量 $=107.87$

电阻率 $=1.61\times10^{-6}\Omega$:cm(在 295 K)

$0.038\times10^{-6}\Omega$:cm(在 20 K)

6.4. 设 N 个电子组成简併的自由电子气，体积为 V，证明 $T=0$K 时，有

(1) 每个电子平均能量 $\bar{U}=\frac{3}{5}E_F^0$

(2) 自由电子气的压强 p 满足 $pV=\frac{2}{3}\bar{U}$

6.5. 如果弛豫时间 $\tau(\boldsymbol{k})$ 为一与 $\boldsymbol{k}$ 无关的常数　说明在电场中的一级近似解 f_0+f_1，实际表明整个平衡分在 $\boldsymbol{k}$ 空间平移了一定的距离.

6.6. 考虑球形等能面的一价金属(布里渊区半满). 设布里渊区的形状

为简单立方，具体估计，电子为格波散射，在多大的散射角之内，选择定则中 $G_n=0$。

6.7．利用玻尔兹曼方程的弛豫时间近似解法：

(1) 证明弱磁场并不改变电子的平衡分布，并说明其反映的物理图象．

(2) 若电场 $\mathscr{E}=(\varepsilon_x,\varepsilon_y,0)$，磁场为 $\boldsymbol{H}=(0,0,H_0)$，求出含 $\mathscr{E}$ 一次方程的近似解．

第七章　习　　题

7.1．InSb 的电子有效质量 $m_e=0.015\,m$，介电常数 $\varepsilon=18$，晶格常数 $a=6.479$ Å 试计算：

(1) 施主的电离能

(2) 基态的轨道半径

(3) 若施主均匀分布，相邻杂质原子的轨道之间发生交叠时，掺有的施主杂质浓度应高于多少？

7.2．设有两个价带，带顶均在 $\boldsymbol{k}=0$ 且能量相等，带顶空穴有效质量有以下关系：$m_1=3\,m_2$，定性画出两者的 $E-k$ 关系图．

7.3．已知 Si 中只含施主杂质 $N_D=10^{15}\text{cm}^{-3}$．现在 40 K 下测得电子浓度为 10^{12}cm^{-3}，试估算施主杂质的电离能．

7.4．某一 N 型半导体电子浓度为 $1\times10^{15}\text{cm}^{-3}$，电子迁移率为 1000 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$，求其电阻率．

7.5．已知 $T=300$ K，硅的本征载流子浓度 $n_i=1.5\times10^{10}\text{cm}^{-3}$，硅 PN 结 N 区掺杂为 $N_D=1.5\times10^{16}\text{cm}^{-3}$，P 区掺杂为 $N_A=1.5\times10^{18}\text{cm}^{-3}$，求平衡时势垒高度．

主要参考书目

1. N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston Inc., New York(1976).
2. Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5 *th Ed.*, J. Wi ley and Sons, New York (1976).
   杨顺华等译，固体物理导论，科学出版社 (1979).
3. J. S. Blakemore, *Solid State Physics*, 2 *nd ed.* W. B. Saunders Co., Philadelphia(1973).
4. R. J. Elliott, A. F. Gibson, *An Introduction to Solid State Physics and its Applications*. Barnes and Noble, New York(1974).
5. O. Madelung, *Introduction to Solid State Theory* Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York(1978).
6. G. Busch, H. Schade, *Lectures on Solid State Physics.* Pergamon Press Oxford(1976).
7. J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State* Academic Press New York(1976).
   王以铭译，固体量子理论(上)，科学出版社 (1984).
   杨顺华译，固体量子理论(下)，科学出版社 (1985).
8. M. Born, K. Huang (黄昆), *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, Oxford(1951).
9. J. C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors, Academic Press*, New York(1973).
10. W. A. Harrison, *Solid State Theory*. (McGraw-Hill, New York(1970).
11. J. H. Ziman, *Priciples of the Theory of Solids*, 2 *nd Ed.*, *Cambridge University Press*, *Cambridge*(1972).
12. N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* 2 *nd Ed.*, *Oxford University Press*, *Orford*(1979).
13. W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (W. H. Freeman and Company, *San Francisco*(1980).
14. R. S. Knox, A. Gold, *Symmetry in the Solid State*, W. A. Benjamin, Inc. New York(1964).
15. R. K. Ridley, *Quantum Processes in Semiconductors*, Clarendon Press. Oxford,(1982).
16. 方俊鑫．陆栋，固体物理学（上、下）上海科技出版社(1980 和 1981).
17. 黄昆、韩汝琦，半导体物理基础，科学出版社 (1979).
18. 叶良修，半导体物理学，高等教育出版社，(1984).
19. 戴道生、钱昆明，铁磁学，科学出版社。(1985).
20. 管惟炎、蔡建华、李宏成、吴杭生，超导电性物理基础，科学出版社 (1981).
21. 吴杭生、管惟炎、李宏成，超导电性，第二类超导体和弱连接超导体，科学出版社(1979).
22. 戴道生、韩汝琦主编，非晶态物理，电子工业出版社(待出版).
23. 李正中，固体理论，高等教育出版社(1985).

索　引

二　划

三　划

四　划

五　划

六　划

七　划

八　划

九 划

十 划

十 一 划

十二划

十三划

十四划

十 五 划

十 六 划

基本物理常数

量	符号	数值
光速	c	$2.998\times10^{8}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$
电子电荷(绝对值)	e, q	$1.602\times10^{-19}\ \mathrm{C}$
电子[静止]质量	m	$9.110\times10^{-31}\ \mathrm{kg}$
普朗克常数	h	$6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}$
	$\hbar$	$1.055\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}$
玻尔半径	a_0	$5.292\times10^{-11}\ \mathrm{m}$
里德伯能量	R_y	$2.180\times10^{-18}\ \mathrm{J}$
玻尔磁子	μ_B	$9.274\times10^{-24}\ \mathrm{A\cdot m^2}$
磁通量子	ϕ_0	$2.068\times10^{-15}\ \mathrm{Wb}$
阿伏伽德罗常数	N	$6.022\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
玻耳兹曼常数	K_B	$1.381\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$
真空磁导率	μ_0	$4\pi\times10^{-7}\ \mathrm{H\cdot m^{-1}}$
真空介电常数	ε_0	$8.854\times10^{-12}\ \mathrm{F\cdot m^{-1}}$
电子伏特	eV	$1.602\times10^{-19}\mathrm{J}$

“十一五”国家重点图书出版规划项目

The Series of Advanced Physics of Peking University

北京大学物理学丛书 · 理论物理专辑

固体物理学

黄　昆 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

固体物理学　作者:黄昆　　原价：30.00元
出版社：北京大学出版社　　版次：1
出版日期：2009-9-1　　装帧：平装
ISBN：9787301157442　　开本：16开
字数：304000　　页码：270

编辑推荐

在学习知识上，我的实际体会是，不是越多越好，越深越好，而是要服从于应用，要与自己驾驭知识的能力相匹配。要懂到三个“善于”，即要善于发现和提出问题，尤其是要提出在科学上有意义的问题；要善于提出模型或方法去解决问题，因为只提出问题而不去解决问题，所提问题就失去实际意义；还要善于作出最重要、最有意义的结论。——黄昆

内容提要

物理学是自然科学的基础，是探讨物质结构和运动基本规律的前沿学科。几十年来，在生产技术发展的要求和推动下，人们对物理现象和物理学规律的探索研究不断取得新的突破。物理学的各分支学科有着突飞猛进的发展，丰富了人们对物质世界物理运动基本规律的认识和掌握，促进了许多和物理学紧密相关的交叉学科和技术学科的进步。物理学的发展是许多新兴学科、交叉学科和新技术学科产生、成长和发展的基础和前导。

为适应现代化建设的需要，为推动国内物理学的研究、提高物理教学水平，我们决定推出《北京大学物理学丛书》，请在物理学前沿进行科学研究和教学工作的著名物理学家和教授对现代物理学各分支领域的前沿发展做系统、全面的介绍，为广大物理学工作者和物理系的学生进一步开展物理学各分支领域的探索研究和学习，开展与物理学紧密相关的交叉学科和技术学科的研究和学习提供研究参考书、教学参考书和教材。